République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université 8 Mai 1945 Guelma

Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière
Département des Sciences de la matière
Laboratoire de domiciliation : Physique des Matériaux (L2PM)

THÈSE

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE DOCTORAT EN 3ème CYCLE

Domaine : **Sciences de la matière** Filière : **Physique**
Spécialité : **Physique des Matériaux**

Présentée par

Ouafa HAMIDANE

Intitulé

Investigation de la demi-métallicité dans les composés $Ca_{1-x}M_xS$ (M=Cr, V)

Soutenue le : 29/06/2020 Devant le Jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
Sabah CHETTIBI	Pr.	Université 8 mai 1945 -Guelma	Présidente
Athmane MEDDOUR	Pr.	Université 8 mai 1945 -Guelma	Rapporteur
Hocine MERRADJI	Pr.	Université Badji Mokhtar -Annaba	Examinateur
Hakima YAHI	MCA.	Université 8 mai 1945 -Guelma	Examinatrice


بسم الله الرحمن الرحيم

Dédicace

Avec un énorme plaisir, un cœur ouvert et immense joie, que je dédie mon travail à :

Ma mère pour tout son sacrifice et tout ce qu'elle m'a donné

Mes frères et mes sœurs

Toute la famille HAMIDANE

Toutes mes amies et spécialement mon amie la plus chère

Tous qui m'ont aidé de près ou de loin

Tous ceux que j'aime.

HAMIDANE Ouafa



Remerciements

Remerciements

Un grand merci au bon Dieu qui est toujours présent avec nous de nous avoir accordé la puissance et la volonté pour terminer ce travail.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physique des Matériaux (L2PM), de l'université 08 mai 1945 de Guelma. Faculté des Mathématiques et de l'informatique et des Sciences de la Matière (F.M.I.S.M) Département des Sciences de la matière (SM).

Je voudrais exprimer mes sincères remerciements et mon profond respect à mon cher encadreur monsieur ***Meddour Athmane*** *professeur à l'université 08 Mai 1945 de Guelma, pour la confiance qu'il m'a accordée et ses encouragements et multiples conseils qui m'ont donné envie de réaliser ce travail dans les meilleures conditions. J'ai été extrêmement sensible à ses qualités humaines d'écoute et de compréhension tout au long de ce travail.*

Je tiens également à remercier madame ***Sabah Chettibi*** *professeur à l'université de Guelma et directrice du laboratoire L2PM, d'avoir accepté de présider le jury, et examiné mon travail...*

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements aux membres du jury de cette thèse :

Madame ***Hakima Yahi*** *maitre de conférences à l'université de Guelma, monsieur* ***Hocine Meradji***, professeur à l'université d'Annaba *qui m'ont fait l'honneur d'examiner ce travail.*

Mes grands remerciements vont à madame ***Chahrazed Bourouis***, *Docteur à l'université de Guelma pour ses précieuses aides le long de la préparation de ma thèse. Je la remercie également pour sa disponibilité, pour les discussions scientifiques qu'on a partagées, pour ses conseils et ses encouragements.*

Je remercie également Madame ***Malika DOGHMANE*** *de l'université de Guelma pour leur aide et leur conseil et leur encouragement.*

J’exprime aussi ma reconnaissance à tous les chercheurs permanents et doctorants du laboratoire L2PM, ***Zeyneb ABDELLI**, **Zeyneb BORDJIBA**,* Rabie Amraoui *et particulièrement à Monsieur **Mohammed Hadi Gous**. A pour sa gentillesse et sa disponibilité. Qu’ils me permettent de leur témoigner de leurs hautes qualités humaines et de leurs compétences*

*Je tiens à remercier vivement ma sœur doctorante **HAMIDANE Nesrine**, à l’université de Bouira, pour leur soutien et disposition.*

Je tiens à remercier également, toute l’équipe pédagogique de (Mohammed V Université de Rabat, Maroc) et les intervenants professionnels responsables de la formation (Simulation par la méthode Mont Carlo), pour avoir assuré la partie théorique de celle-ci.

*Je souhaiterais exprimer ma gratitude à professeur **Abdeljalil Rachadi** pour l’aide et les conseils concernant les missions évoquées dans ce rapport, qu’il m’a apporté lors des différents suivis.*

*J’exprime aussi ma reconnaissance à Monsieur **Hamid Ez-Zahraouy** directeur du laboratoire (LaMCScl), pour avoir eu l’amabilité de m’accueillir dans son laboratoire.*

*J’adresse mes sincères remerciements à professeur **Abdallah El KENZ** et à Madame **Halima Zaari** et tous les chercheurs permanents et doctorants du laboratoire (LaMCScl) et particulièrement à **Meryem Ziati**.*

Je voudrais exprimer toute ma gratitude, mes vifs remerciements et ma reconnaissance à mes chers parents et à mes chers frères, pour leur soutien financier et moral, pour leurs conseils, pour leur patience, et leurs encouragements, le long de ma vie, ***« la vie sans vous n’a pas de sens ».***

Sans leurs encouragements et leur présence affective, je n’aurais pu mener à bien ce modeste travail.

Résumé

Résumé

Dans ce manuscrit, les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des semi-conducteurs magnétiques $Ca_{1-x}Cr_xS$ et $Ca_{1-x}V_xS$ (x =0.25, 0.50, 0.75) ont été étudiées dans la phase rock-salt (B_1) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les résultats ont montré que les valeurs des paramètres de réseau fournis par l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE sont les plus proches des valeurs expérimentales et par conséquent nous les avons adoptées dans le calcul des propriétés structurales de nos composés. Pour l'étude des propriétés électroniques et magnétiques, nous avons utilisé l'approximation GGA-PBE pour les composés $Ca_{1-x}V_xS$ et l'approximation mBJ –LDA pour les composés $Ca_{1-x}Cr_xS$. L'étude structurale des composés $Ca_{1-x}V_xS$ et $Ca_{1-x}CrS$ est faite dans la phase ferromagnétique(FM) car ils y sont plus stables et aussi pour l'importance que cette phase peut présenter dans les DMS. Les résultats des propriétés électroniques des composés ternaires $Ca_{1-x}V_xS$ (x =0.25, 0.50) et $Ca_{1-x}Cr_xS$ (x=0.25, 0.50, 0.75) ont montré que ces composés possèdent le caractère ferromagnétique demi-métallique, alors que le composé $Ca_{1-x}V_xS$ (pour x=0.75) a un caractère ferromagnétique presque demi-métallique. Les valeurs calculées des moments magnétiques totaux de tous les composés sont des entiers, (3µB) pour les composés dopés au vanadium (*V*) et 4µB pour les composés dopés au chrome (*Cr*) à l'exception du composé $Ca_{0.25}V_{0.75}S$ dont la valeur du moment magnétique total a été trouvée égale à 2.97µB. L'analyse des bandes d'énergie et des densités d'états électroniques totales (TDOS) des composés dans la phase ferromagnétique de structure rock-salt a montré que les états *Cr-3d et V-3d* jouent un rôle important dans l'apparition du moment magnétique et que l'hybridation p-d est à l'origine de l'apparition du ferromagnétisme dans les composés DMS. La valeur du moment magnétique sur le site du chrome (*Cr*) dans les composés $Ca_{1-x}Cr_xS$ diminué avec l'augmentation de la concentration de ce dernier ; par contre, elle augmente mais pas d'une manière significative sur le site du vanadium (*V*) quand la concentration de ce dernier augmente dans les composés $Ca_{1-x}V_xS$. Sur les sites atomiques non magnétiques (*Ca et S*) ainsi que sur les espaces interstitiels, les valeurs des moments magnétiques sont relativement faibles. Enfin, nous avons calculé les constantes d'échange $N_{0\alpha}$ et $N_{0\beta}$ pour mettre en évidence la nature du couplage dans les composés.

Mots Clés : Semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS), Ferromagnétisme, Calculs Ab-initio, DFT, Propriétés structurales, Propriétés électroniques, Propriétés magnétiques, Sulfure de Calcium (*CaS*), Métaux de transition TM (*V, Cr*).

Abstract

In this manuscript, the structural, electronic and magnetic properties of $Ca_{1-x}Cr_xS$ and $Ca_{1-x}V_xS$ magnetic semiconductors were studied. For the following concentrations (x= 0.25, 0.50, 0.75) of the rock-salt (B_1) using the full potential linearized augmented plane wave FP-LAPW method in the framework of the density functional theory (DFT). The results showed that the values of the lattice parameters provided by (PBE-GGA) approximation could be the closest to the experimental values and therefore the approximation of the generalized gradient approximation (PBE-GGA) was therefore adopted in our case in the study of properties of $Ca_{1-x}V_xS$ and $Ca_{1-x}Cr_xS$ compounds. For the study of other properties such as electronic and magnetic properties, we used the GGA-PBE approximation for $Ca_{1-x}V_xS$ compounds and the mBJ –LDA approximation for $Ca_{1-x}Cr_xS$ compounds. All our studies carried out on the compounds $Ca_{1-x}Cr_xS$ and $Ca_{1-x}V_xS$ were made in the ferromagnetic phase and this because of its stability and its importance in DMS. The results of the structural study of the different compounds for all the concentrations of *V* and *Cr* dopants were investigated in the ferromagnetic (FM). The results of the electronic properties of the ternary compounds $Ca_{1-x}V_xS$ *(x =0.25, 0.50)*, $Ca_{1-x}Cr_xS$ *(x=0.25, 0.50, 0.75)* showed that these compounds had semi-metallic character, while $Ca_{1-x}V_xS$ had an almost semi –metallic character. The calculated values of the total magnetic moments of all the compounds are integers (3μB for the compounds based on V and 4μB for the compounds based Cr with the exception of the compound $Ca_{0.25}V_{0.75}S$ whose value of the total magnetic moment is 2.97μB. In addition, a careful study of the energy bands and total electronic state density (TDOS) structures of our compounds in the ferromagnetic phase of the rock-salt structure shown that the (*Cr-3d*) and (*V-3d*) states interpret a role principal in the appearance of the magnetic moment. Also, it has been observed that the p-d hybridization is the cause of ferromagnetism in our DMS compounds. We have found that the value of the magnetic moment at the site of chromium (*Cr*) decreases with increasing its concentration in the compounds; however, it increases, but not significantly at the site of vanadium (*V*) when its concentration in the compounds increases. On non-magnetic atomic sites (*Ca* and *S*) as well as in the interstitial spaces, the values of magnetic moments are relatively low. Finally, we calculated the exchange constants $N_{0\alpha}$ and $N_{0\beta}$ to confirm the effects of the splitting exchange.

Keywords

Diluted magnetic semiconductor (DMS), Ferromagnetism, Ab-initio calculations, DFT, Structural properties, Electronic properties, Magnetic properties, calcium sulfide (*CaS*), TM transition metals (*V, Cr*).

الملخص

في هذه المخطوطة، تمت دراسة الخصائص الهيكلية والالكترونية والمغناطيسية لأشباه الموصلات المغناطيسية

$Ca_{1-x}Cr_xS$ و$Ca_{1-x}V_xS$ بالنسبة للتركيزات التالية (x = 0.25, 0.50, 0.75) في طور الملح الصخري (B_1)باستخدام طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل (FP-LAPW) المحسنة في سياق نظرية الكفاءة الوظيفية (DFT).اظهرت النتائج ان قيم ثابت الشبكة التي يوفرها (GGA-PBE) قد تكون الأقرب الى القيم التجريبية. لذلك، تم اعتماد تقريب التدرج العام GGA-PBE لدراسة الخصائص الهيكلية للمركبات $Ca_{1-x}V_xS$ و $Ca_{1-x}Cr_xS$. لدراسة الخصائص الأخرى مثل الخصائص الالكترونية والمغناطيسية ,استخدمنا تقريب GGA-PBE لمركبات $Ca_{1-x}V_xS$ وتقريب mBJ – LDA للمركب $Ca_{1-x}Cr_xS$.تم اجراء جميع دراساتنا على المركبات $Ca_{1-x}V_xS$ و $Ca_{1-x}Cr_xS$ في الطور الفيرومغناطيسي وهذا بسبب ثباتها و أهميتها في (DMS). تم التحقق في نتائج الدراسة الهيكلية للمركبات المختلفة لجميع تركيزاتV وCr في المرحلة الفيرومغناطيسية (FM). بينت الخصائص الالكترونية للمركبات الثلاثية $Ca_{1-x}V_xS$ (x = 0.25, 0.50 و (0.75 $Ca_{1-x}Cr_xS$ (x = 0.25, 0.50, 0.75) بانها تتميز بخصائص نصف معدنية ,في حين اظهر المركب $Ca_{1-x}V_xS$ انه بالتقريب نصف معدن . قيم العزوم المغناطيسية الكلية التي تم حسابها لكل المركبات هي اعداد صحيحة (3μB للمركبات القائمة علىV و4 μB للمركبات القائمة على Cr) باستثناء المركب $Ca_{0.25}V_{0.75}S$ الذي قيمة اللحظة المغناطيسية الكلية تساوي 2.97μB.بالإضافة الى ذلك توضح الدراسة الدقيقة لأشرطة نطاق الطاقة ومنحنيات كثافة الحالات الالكترونية (TDOS) لمركباتنا في المرحلة الفيرومغناطيسية لهيكل ملح الصخور ان حالات (Cr-3d)و (V-3d) تلعب دورا مهما في ظهور اللحظة المغناطيسية. ايضا، لوحظ ان تهجين (p-d) يمثل الأصل الفيرومغناطيسي في (DMS) لدينا. لقد وجدنا ان قيمة اللحظة المغناطيسية في موقع الكروم (Cr) تتناقص مع زيادة تركيزها في المركبات ومع ذلك فانه يزيد ولكن ليس بشكل كبير في موقع الفناديوم (V) عندما يزيد تركيزه في المركبات. في المواقع الذرية غير المغناطيسية CaوS وكذاك على الفراغات الخلالية تكون قيم اللحظات المغناطيسية منخفضة نسبيا. وأخيرا قمنا بحساب ثوابت التبادل $N_{0\alpha}$ و$N_{0\beta}$ لتأكيد اثار الناتجة عن عملية تبادل التقسيم.

الكلمات المفتاحية: اشباه الموصلات المغناطيسية المخففة (DMS) ، الفيرومغناطيسية ,حسابات المبادئ الأساسية,(DFT) , الخواص الهيكلية , الخواص الالكترونية , الخواص المغناطيسية, كبريتيد الكالسيوم (CaS) , الفلزات الانتقالية (V, Cr) TM .

Table des Matières

Introduction générale………………………………………………………………………… **1**

Références de l'introduction …………………………………………………………………**6**

Chapitre I

Généralisés sur les semi-conducteurs magnétiques dilué pour la Spintronique **8**

I.1. Introduction……………………………………………………………………………… **9**

I.2. Spintronique **……………………………………………………………………………..** **10**

I.2.1. La magnétorésistance géante(GMR)………………………………………………… **10**

I.2.2. La magnétorésistance tunnel (MRT)………………………………………………… **13**

I.2.3. Mémoires Magnétiques à Accès Aléatoire (MRAM)……………………………… **15**

I.3. Semi-métaux ferromagnétiques……………………………………………………… **16**

I.4. Dispositifs spintronique ………………………………………………………… **18**

I.4.1. Spin FET………………………………………………………………………… **19**

I.4.2. Spin LED………………………………………………………………………… **20**

I.5. Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS)………………………………… **21**

I.5.1. Introduction……………………………………………………………………. **21**

I.5.2. Origines de Ferromagnétisme Dans les DMS……………………………………… **26**

I.5.2.1. Interactions magnétiques dans les DMS……………………………………… **26**

I.5.2.1.1. Interaction entre porteurs localisés et délocalisés……………………. . . **26**

I.5.2.1.2. Interactions entre ions magnétiques……………………………………… **27**

I.5.2.1.2.1. Echange direct ……………………………………………………… **28**

I.5.2.1.2.2. Superéchange………………………………………………………… **28**

I.5.2.1.2.3. Double échange…………………………………………………… **29**

I.5.2.1.2.4. les interactions RKKY………………………………………… **30**

I.6. Etat de l'art et motivation de cette thèse ………………………………………… **31**

I.6.1. Semi-conducteurs magnétiques dilués DMS de type II-VI……………………**31**

I.6.2. Généralités sur le Sulfure de Calcium CaS ……………………………………**33**

I.6.2.1. Pour quoi le CaS de famille IIA-VIA…………………………………… **33**

I.6.2.2. Structure cristalline de CaS……………………………………………. **36**

I.6.2.3. Zone de Brillouin de la structure Rocksalt ……………………………… **37**

I.6.2.4. Les points de haute symétrie……………………………………………**38**

I.6.2.5. Les lignes de haute symétrie……………………………………………**38**

Références de Chapitre I…………………………………………………………………39

Chapitre II

Théorie de la fonctionnelle de la densité **47**

Introduction ………………………………………………………………………… **48**

II.1. Equation de Schrödinger ……………………………………………………… **48**

II.2. Approximation de Born-Oppenheimer ………………………………………… **50**

II.3. Approximation de Hartree……………………………………………………… **52**

II.4. Approximation d'Hartree-Fock………………………………………………… **55**

II.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)……………………………… **56**

II.5.1. introduction………………………………………………………………… **56**

II.5.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn……………………………………………… **57**

II.5.3. Equation de Kohn Sham……………………………………………………………59

II.5.4. La fonctionnelle d'échange et de corrélation………………………………………64

II.6. Approximation utilisées en DFT………………………………………………………… 64

II.6.1. L'approximation de la densité locale (LDA) ……………………………………… 64

II.6.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)………………………………… 65

II.6.3. Approche mBJ (modified Becke Johnson)……………………………………… 66

La méthode des ondes planes augmentes linéarisées FP-LAPW **69**

Introduction ………………………………………………………………………………… 69

II.7. La méthode des ondes planes augmentées (APW) …………………………………… 69

II.8. Les inconvénients de la méthode (APW) …………………………………………… 73

II.9. Principe de la méthode (FP-LAPW) ……………………………………………… 73

II.10. Amélioration de la méthode (FP-LAPW)…………………………………………… 75

II.10.1. La Méthode (LAPW+LO)…………………………………………………… 75

II.10.2. La Méthode (APW+LO)……………………………………………………… 76

II.11. Code Wien2k ……………………………………………………………………. . 77

Références de Chapitre II ……………………………………………………………… 80

Chapitre III

Propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés $Ca_{1-x}Cr_xS$ **82**

III.1. Introduction ……………………………………………………………………… 83

III.2. Méthode et détails de calculs…………………………………………………… 83

III.3. propriétés structurales…………………………………………………………… 86

III.4. Propriétés électroniques…………………………………………………………… **91**

III.4.1. Structures de bandes électroniques …………………………………………… **92**

III.4.2. Densité d'état électronique (DOS) …………………………………………… **97**

III.5. Propriétés magnétiques…………………………………………………………… **105**

III.5.1. Moments magnétiques totaux et locaux ……………………………………… **105**

III.5.2. Constantes d'échange ………………………………………………………… **107**

Références de Chapitre III ……………………………………………………… 109

Chapitre IV

Etude des semiconducteurs magnétiques dilués $Ca_{1-x}V_xS$ **111**

IV.1. Introduction ……………………………………………………………………… 112

IV.2. Détails de calcul…………………………………………………………………**112**

IV.3. Propriétés structurales…………………………………………………………… **114**

IV.4. Propriétés électroniques ………………………………………………………… **117**

IV.4.1. Structures de bandes d'énergie……………………………………………… **117**

IV.4.2. Densité d'état électronique (DOS)…………………………………………… **122**

IV.5. Propriétés magnétiques …………………………………………………………**130**

IV.5.1. Moments magnétiques totaux et locaux……………………………………… **130**

IV.5.2. Constantes d'échange………………………………………………………… **132**

Références de Chapitre IV…………………………………………………………… 134

Conclusion générale ………………………………………………………………135

Perspectives………………………………………………………………………… 139

Introduction générale

Les matériaux, en général, renseigne sur la civilisation humaine à travers le temps, depuis l'âge de la pierre à l'âge du bronze jusqu'à l'âge du fer. Aujourd'hui, les matériaux, avec toutes leurs vertus sont devenus une nécessité absolue dans notre vie quotidienne. Parmi ces matériaux, on a les semi-conducteurs qui possèdent des caractéristiques fondamentales et qui sont souvent utilisés comme composants dans beaucoup de systèmes électroniques. En termes d'applications de ces matériaux, on peut citer le transistor [1].

Auparavant, les fonctions des appareils électroniques étaient très limitées à cause de l'exploitation unique de la charge des électrons. Durant les dernières années, une activité intense s'est orientée sur l'exploitation du moment de spin de l'électron en plus de sa charge, et ceci dans le but d'augmenter et d'améliorer les caractéristiques de ces matériaux. Une nouvelle branche de la physique a vu le jour, elle continue à se développer jour après jour et donne un grand essor à ces matériaux, c'est la *SPINTRONIC* [2] dont le principe repose sur la mobilité des électrons. Les vertus de cette nouvelle branche sont très appréciables surtout en ce qui concerne la minimisation des systèmes de stockage de l'information.

La SPINTRONIC est née des découvertes des années *1980* en relation avec les phénomènes de transport d'électrons dépendant du spin dans les dispositifs à l'état solide. Ces processus ont conduit à la découverte de la magnétorésistance géante (*GMR*) (Giant Magnéto-Résistance) *1988* à température ambiante par Albert Fert et ses collaborateurs [3] et par Peter Grunberg et ses collaborateurs [4]. Cette découverte a été couronnée en *2007* par l'attribution du prix Nobel de physique à ces deux scientifiques. Ces importantes découvertes ont été précédées par les expériences de *Jullière* [5] qui ont démontré l'effet magnéto-résistant dans une jonction tunnel magnétique (*JMT*) mais à des températures cryogéniques.

Le phénomène de *GMR* est observé dans des matériaux présentés sous forme d'un empilement de couches minces alternées : deux couches métalliques ferromagnétiques, séparées par une couche métallique non magnétique [6]. Pour les structures de magnétorésistance tunnel (Giant Magnéto-Résistance, ou *TMR*), elles sont les mêmes que celles de la (*GMR*) sauf qu'à la place de la couche métallique non magnétique on met une couche isolante [7]. Jusqu'à présent, la (*GMR*) et la (*TMR*) sont à la base de plusieurs nouveaux dispositifs. Ces deux phénomènes sont également exploités dans les Mémoires Magnétiques à Accès Aléatoires *(MRAM)* [8]

Depuis la découverte des phénomènes de GMR et TMR, les recherches se sont orientées vers le développement de nouveaux matériaux destinés à l'électronique polarisée en spin (*spintronique*). Les semiconducteurs magnétiques dilués (DMS) [9] constituent une nouvelle classe de matériaux magnétiques englobant les caractéristiques magnétiques et semi-conductrices. Ce sont des semi-conducteurs (matrice hôte) dans lesquels des atomes magnétiques sont introduits (métaux de transition ou terres rares) en faible quantité (quelque % atomique) .Ceci permet au semi-conducteur hôte de gagner des propriétés magnétiques tout en gardant ses propriétés électriques [10]. Avec les DMS, des dispositifs importants ont été réalisés comme les diodes d'émission de lumières polarisées en spin (spin-LED : spin polarized-Light Emitting Diode) et les transistors à effet de champ polarisés en spin (Spin-FET : Spin Field-Effect Transistor) [11].

Les DMS jouent un rôle très important dans l'injection des électrons polarisés en spin dans les semi –conducteurs, ce rôle ne peut pas être accompli par un métal. Les recherches sur les DMS s'intensifient et s'orientent beaucoup plus vers la découverte de nouveaux matériaux qui se caractérisent par une température de Curie (T_C) proche de la température ambiante [6].

Une des familles des matériaux DMS est celle qui correspond aux *semi-conducteurs II-VI* dopés par des éléments magnétiques [12]. En raison de la nature des semi-conducteurs II-VI et des atomes magnétiques qui présentent la même valence que les cations de la matrice (*Cd* ou *Zn* en général), l'incorporation de l'élément magnétique s'avère facile. En effet, l'incorporation est réalisée par la substitution des cations par l'élément magnétique.

Il est connu que la famille *des semi-conducteurs II-VI*, est caractérisée par une solubilité maximale par rapport aux éléments du type 3d, ce qui préserve leur structure atomique jusqu'à la limite de solubilité. Comme exemple, citons les composés $Cd_{1-x}Mn_xTe$ et $Zn_{1-x}Mn_xTe$ [13], [14], dans lesquels le manganèse est un donneur profond et joue un rôle important en matière de stabilité de ces composés. La solubilité du manganèse peut atteindre 90% dans la famille des semi-conducteurs II-VI ; elle est, par contre, relativement faible dans les semi-conducteurs du groupe III-V [10].

Certains matériaux (semi-conducteurs dopés) possèdent des comportements qui peuvent être différents selon l'orientation du spin considérée ; en effet, on peut avoir un comportement métallique ou un comportement semi-conducteur selon que le spin est orienté Up ou Down (spin up

ou spin down). Des matériaux avec un tel comportement sont appelés « ferromagnétiques demi-métalliques » (en anglais : Half-Metallic Ferromagnet : HMF) [15], [16] et sont caractérisés par une polarisation en spin égale 100% au niveau de Fermi (E_F).

La caractérisation de ce type de matériaux, à travers la connaissance de leurs propriétés fondamentales, se doit aux calculs « ab-initio » basés sur le formalisme de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) [17] et dont le principe consiste à résoudre numériquement l'équation de Schrödinger en utilisant les équations de *Kohn-Sham* associées [18]. Cette nouvelle approche se distingue surtout par le gain de temps qu'elle peut offrir par rapport aux études expérimentales. Pour cette raison, la simulation est aujourd'hui un moyen incontournable très puissant et bien répandu dans la communauté des chercheurs de différentes disciplines.

La prédiction de nouveaux matériaux semi-conducteurs magnétiques Dilués (DMS) est le principal but de cette thèse. Nous nous sommes, par conséquent, intéressés à l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques dans la phase ferromagnétique des DMS $Ca_{1-x}Cr_xS$ et $Ca_{1-x}V_xS$ en utilisant la méthode FP-LAPW+lo (Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave Method With Local Orbitals : FP-LAPW+lo)

Le manuscrit de la thèse est composé de quatre chapitres, présentés comme suit :

Dans le premier chapitre, nous donnons des définitions des différents termes adoptés dans le domaine de la spintronique, en accordant une attention particulière au ferromagnétisme dans les matériaux DMSs. Par la suite, nous proposons un état de l'art sur les DMSs, particulièrement sur la famille des semi-conducteurs du groupe II-VI, pour justifier et expliquer l'intérêt et la motivation de notre travail de recherche.

Le second chapitre est consacré aux fondements théoriques, sur lesquelles repose la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) accompagnée d'une description des différentes méthodes approximations adoptées pour résoudre l'équation de Schrödinger. Enfin, un aperçu sur

les fonctionnalités des différents programmes implémentés dans le code *Wien2K*, que nous avons utilisés, est présenté.

Dans le troisième chapitre, nous présentons les résultats des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés $Ca_{1-x}Cr_xS$.

Dans le quatrième chapitre, nous présentons également les résultats des propriétés structurales des composés $Ca_{1-x}V_xS$, ainsi que leurs propriétés électroniques et magnétiques.

À la fin, une conclusion générale avec des perspectives est présentée.

Références de l'introduction générale

- [1] C. Ngo et H. Ngo, Les semiconducteurs, Dunod, Paris, 2003.
- [2] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S.von Molnár, M. L. Roukes, A.Y. Chtchelkanova, and .D. M. Treger. Sci. 294, 1488-1495 (2001).
- [3] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F.N. Van Dau, F.Petroff, P. Etienne J. Chazelas, J. Phys. Rev. Letter, 61 (21), 2472 (1988).
- [4] G. Binasch, P.Grunberg, F. Saurenbach, W. Zinn, J. Phys. Rev. B. 39 4828 (1989).
- [5] M. Julliere, J. Phys. Letter. A. 54 225-226 (1975).
- [6] H.Yahi, Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) : $Cd_{1-x}Co_xS$ et $Cd_{1-x}V_xS$ (Thèse de doctorat ,08 Mai 1945 Guelma) (2016).
- [7] M. H. Gous, Calcul des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués à base de MgS et des alliages demi-Heusler demi-métalliques CoVTe et RuVTe (Thèse de doctorat, 08 Mai 1945 Guelma) (2018).
- [8] M. Elsen, H. Jaffres, R. Mattana, L.Thvenard, A. Lemaitre et J.M. George, Phys. Rev. B.76 144415 (2007).
- [9] J. Kossut, W. Dobrowolski, Diluted Magnetic Semiconductors, Handbook of Magnetic Materials, K.H.J.Buschow, ed.n 7 231, North-Holland (1993).
- [10] Ch.Bourouis, Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) : $Cd_{1-x}Fe_xS$ (Thèse de doctorat ,08 Mai 1945 Guelma) (2012).
- [11] B.T. Jonker, S.C.Erwin, A.Petrou, A.G.Petukhov.MRS. Bull. 28 740-748 (2003).
- [12] J.K. Furdyna, J. Appl. Phys. 64 R29 (1988).
- [13] A. Haury, A. Wasiela, A. Arnoult, J.Cibert, S.Tatarenko, T.Dietl, Y.Merle d'Aubigné, S.Tatarenko, Rev.Lett. 79 511 (1997).

- [14] D. Ferrand, J. Cibert, Wasiela, C. Bourgognon, S. Tatarenko, G. Fishman, Andrearczyk, J. Jaroszynski, S. Kolesnik, T. Dietl, B. Barbara, D. Dufeu, Phys. Rev. 63,085201 (2001).
- [15] R.A.De Groot, F.M.Mueller, P.G.van Engen, K.H.J.Buschow. Phys. Rev. Letter. 50 2024 (1983).
- [16] J. Kubler, A.R.William, C.B.Sommers. Phys. Rev. B. 28 1745 (1983).
- [17] W. Koch, M.C. Holthausen, Achemist’s Guide to Density Functional Theory, Wiley-VCH, 2000, Weinheim, Germany.
- [18] L.Kahal, Etude des Propriétés Electroniques des Matériaux Ferromagnétiques (Thèse de doctorat, Université des Sciences et de la Technologie d’Oran) (2011).

Chapitre I

Généralisés sur les semi-conducteurs magnétiques dilués pour la Spintronique

I.1.Introduction

La Spintronique est une nouvelle technologie émergente qui utilise non seulement la charge mais aussi le spin de l'électron complètement ignoré dans les applications de la microélectronique classique et ceci dans le but de coder l'information. Le spin Soulève de nouveaux phénomènes physiques offrant des perspectives intéressantes. Le terme « électronique de spin » qui peut simplement être défini aussi comme un ensemble de phénomènes liés à la polarisation en spin des électrons de conduction dans les matériaux ferromagnétiques et la famille des dispositifs basés sur ces phénomènes. Un métal de transition ferromagnétique comme le Fer ou le Cobalt, par exemple, est caractérisé par un décalage des bandes d'énergie des électrons des deux directions de spin comme le montre la Figure I .1. Ainsi, les électrons de spin up $(spin\uparrow)$ et ceux de spin down $(spin\downarrow)$ créent des courants dans des sens inverses tout en créant des différentes conductivités. C'est la base générale des effets de la spintronique. Si l'on veut déterminer schématiquement la Spintronique par rapport à l'électronique à base de semi-conducteurs, on peut dire que la discrimination n'est plus entre électrons et trous des semi-conducteurs mais entre électrons de spin $(\uparrow)$ et électrons de spin $(\downarrow)$ [1].

De ce point de vue, la spintronique a suscité un grand intérêt dans la communauté scientifique comme alternative à l'électronique classique qui est aujourd'hui confrontée à des obstacles physiques majeurs dus à une réduction accrue de la taille des composants. En 1988, les équipes *d'Albert Fert* et de *Peter Grunberg* découvrent la magnétorésistance géante (GMR), ce qui pourrait être considéré comme le point de départ d'un nouveau domaine de la science. Après seulement dix ans, IBM propose le premier disque dur utilisant cette technologie permettant un énorme pas en avant en termes de capacité de stockage (multipliée par un facteur 1000 en trois ans). La manipulation simultanée du spin et de la charge des électrons nécessite des matériaux innovants en vue de réaliser de nouveaux composants pouvant répondre aux contraintes de performance et de miniaturisation. Parmi ces matériaux on peut citer les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) qui jouent un rôle important parce qu'ils permettent d'intégrer certains composants de la spintronique dans les technologies de la microélectronique classique.

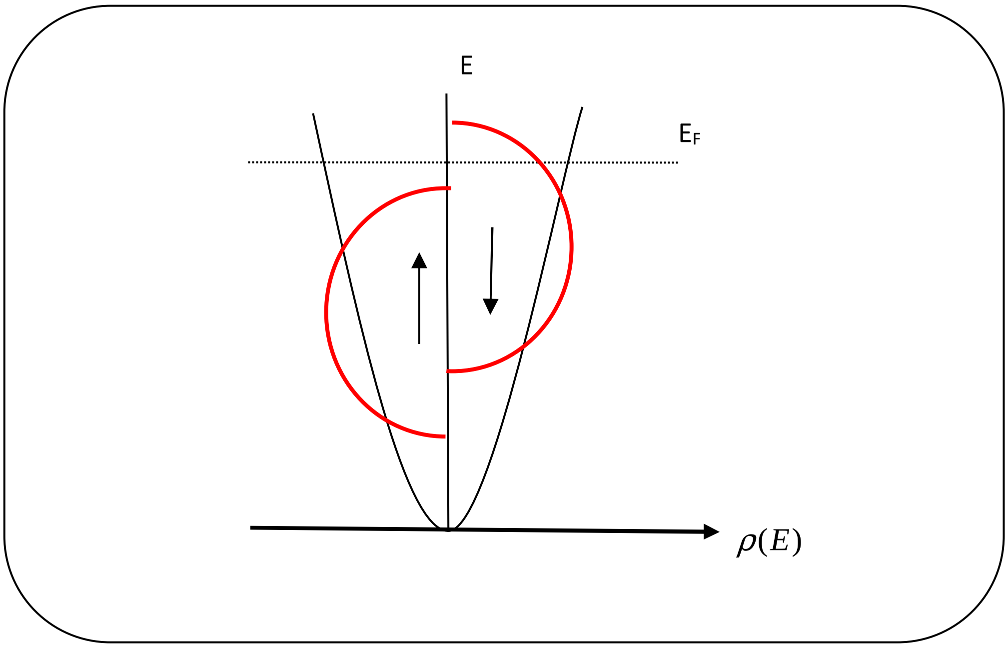


Figure I .1 : Représentation de la densité d'états d'un métal ferromagnétique

I.2. Spintronique

La spintronique ou l'électronique de spin aussi connue sous le nom de magnéto électronique [2,3] possède des applications importantes, les plus répandues étant la lecture des disques durs par la magnétorésistance géante (GMR), la magnétorésistance tunnel (TMR : Tunnel Magnétorésistance) et l'écriture des mémoires magnétiques (MRAM : Magnétorésistance Random Access Mémorise) dans nos ordinateurs.

I.2.1 La magnétorésistance géante(GMR)

La magnétorésistance géante (Giant Magnétorésistance, ou GMR) est une première manifestation d'un effet caractéristique de spintronique. En fait, cette découverte durant les années 1988 et 1989 par les équipes *d'Albert Fert* en France [4] et de *Peter Grunberg* en Allemagne [5] a conduit à des changements technologiques majeurs dans le domaine de la microélectronique. Ces chercheurs ont illustré l'effet distinctif du degré de liberté de spin observé dans plusieurs couches composées, dans des structures alternant un métal ferromagnétique et un métal non magnétique tels que les multicouches de Fer et de chrome [5,6] Figure I.2.a. Dans ce cas, ils ont remarqué un changement beaucoup plus important de la résistance par rapport à celle observée dans les conducteurs classiques Figure I.2.b. Cette découverte a été couronnée par le prix Nobel physique le 9 octobre 2007 [7, 9].

Ils ont remarqué qu'en l'absence du champ magnétique externe, les couches de Fer et de Chrome sont en état antiparallèle. En présence du champ magnétique, l'état antiparallèle bascule vers un état parallèle aligné. Suite à ces observations, la résistance des multicouches Fe/Cr est faible lorsque les moments magnétiques des couches ferromagnétiques sont alignées et importantes lorsqu'ils sont antiparallèles. Cela permet une meilleure conduction, à travers les couches magnétiques, qui sont obtenus à partir des électrons de direction de spin, connue sous le nom de direction de spin majoritaire représentée à la Figure I.2.c. Les électrons impliqués dans la conduction électrique peuvent avoir un spin parallèle (majoritaire $\uparrow$) ou opposé (minoritaire $\downarrow$).

Les trajectoires des électrons sont déterminées par leur spin car les phénomènes de diffusion sont forts dans le cas d'un spin opposé à la magnétisation et plus faible dans le cas contraire. Dans la configuration avec des couches à magnétisation parallèle, les électrons de spin majoritaire e_{up} passent à travers la structure presque sans diffusion (flèche verte), alors que les électrons de spin minoritaire e_{down} sont plus fortement diffusés (flèche rouge). Dans la configuration antiparallèle, les électrons sont tous diffusés et par conséquent la résistance de la structure est plus élevée.

Alors, on peut dire qu'il y a filtration des électrons et le courant à la sortie de la structure multicouche est polarisé en spin. Ce phénomène est exploité pour réaliser des vannes de spin utilisées dans les disques durs modernes [10]. Le rapport MRG est calculé à partir de l'équation (I-1) suivante où les résistivités électriques relatives aux configurations parallèle et antiparallèle sont notées par $R_{\uparrow\uparrow}$ $R_{\uparrow\downarrow}$ respectivement :

$$MRG = \frac{R_{\uparrow\uparrow} - R_{\uparrow\downarrow}}{R_{\uparrow\downarrow}} \qquad \textbf{(I-1)}$$

L'application principale de la magnétorésistance géante (GMR) développée dans les années 90 concerne les têtes de lecture pour disques durs d'ordinateurs. Dans un support d'information, la variation du champ magnétique généré par les transitions entre bits de données est détectée par un petit élément magnéto-résistif. Cet élément transcrit l'information sous la forme de pulses électriques indiquant le changement de la résistance. Aujourd'hui, la totalité de la production mondiale des têtes de lecture / écriture pour disques durs est constituée de têtes magnéto-résistives de type vannes de spin

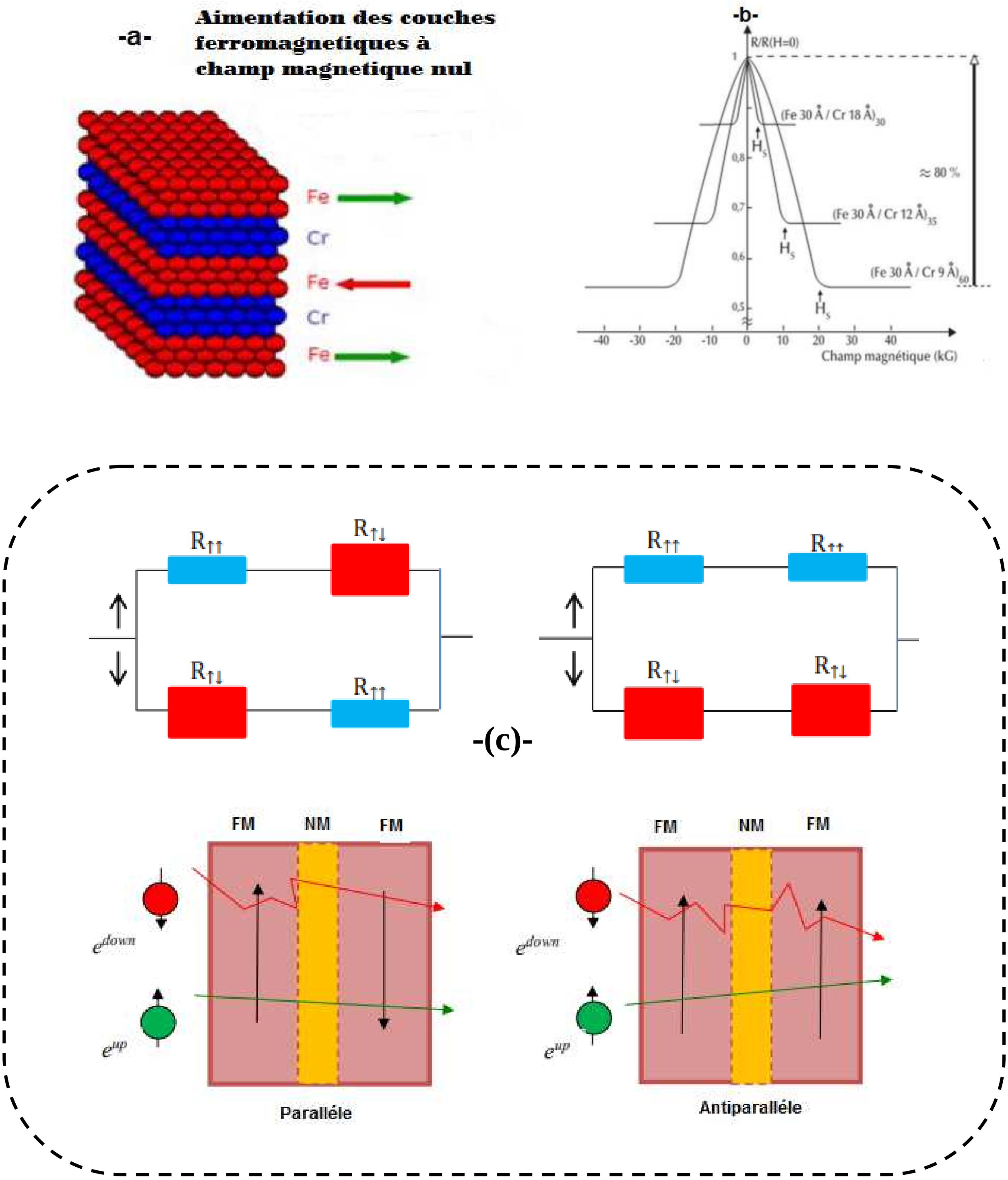


Figure I.2 : (a) Représentation schématique d'une multicouche semblable à celle de la découverte de la (GMR). (b) les données expérimentales *d'Albert Fert* (1988) montrant une magnétorésistance qui s'élève à 80% [1]. (c) Principe de fonctionnement de la magnétorésistance géante (magnétisation parallèle et magnétisation antiparallèle [11].

I.2.2 La magnétorésistance tunnel (MRT)

L'impact de magnétorésistance semblable à la magnétorésistance géante connue sous le nom magnétorésistance tunnel (TMR : Tunneling Magnétorésistance), a été observé dans les jonctions tunnels [12 ,13 ,14] (la jonction tunnel la plus simple est formée de deux couches métalliques ferromagnétiques de coercivités magnétiques différentes, séparées par une fine couche isolante) Figure I.3.L'épaisseur de la couche isolante (appelée barrière tunnel) est de l'ordre du nanomètre. Cette couche forme une barrière d'énergie pour les électrons de conduction qui peuvent néanmoins traverser la barrière par effet tunnel.

L'orientation de l'aimantation de la première couche métal ferromagnétique, dite couche de référence, est inchangeable (est bloquée dans une direction fixe soit par couplage avec une couche fortement antiferromagnétique, soit en raison de son caractère magnétique plus dur champ coercitif plus élevé). L'autre couche magnétique, dite libre, conserve la possibilité de change son orientation selon celle du champ magnétique appliqué. Un changement de configuration des aimantations d'un état parallèle vers un état antiparallèle entraine donc un changement de courant électrique à travers la barrière tunnel.

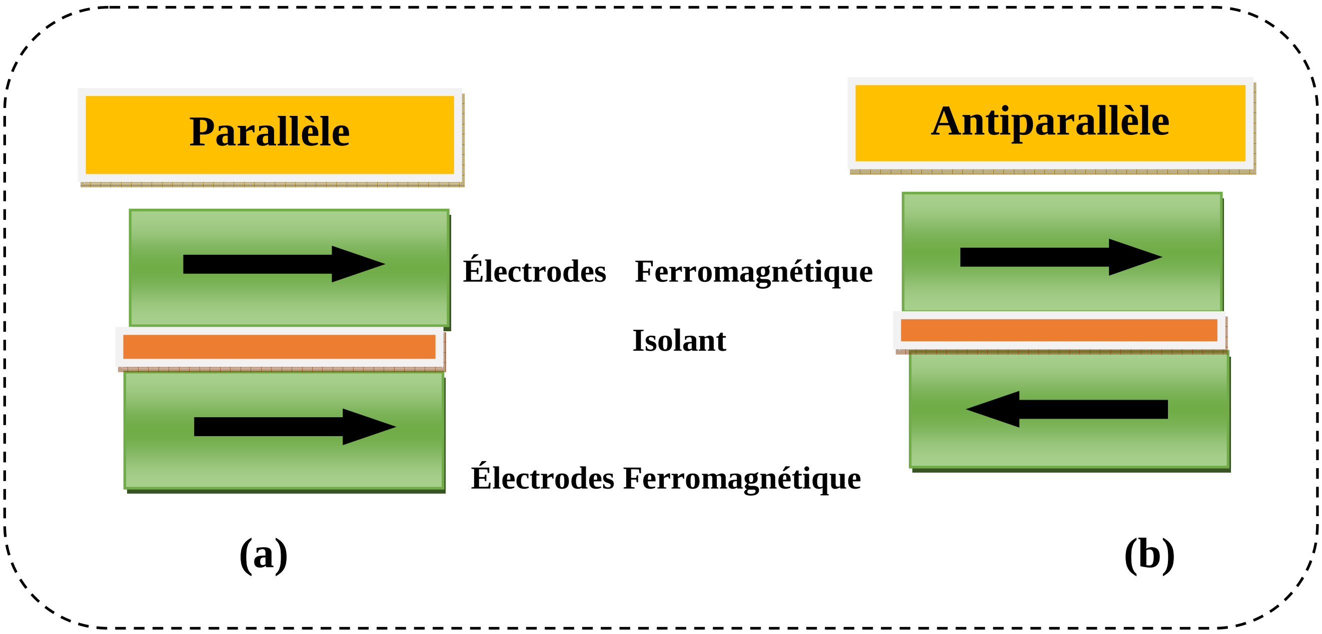


Figure I.3 : Principe de la TMR pour une jonction magnétique tunnel (deux couches : Couches ferromagnétique (en vert) séparées par une couche isolante barrière tunnel isolant (en orange).

L'effet tunnel des électrons entre deux couches ferromagnétiques a été observé pour la première fois par *Michel Jullière* en 1975 [12], il dépend de la température dans les jonctions magnétiques semi-conductrices à base de germanium (formant la barrière tunnel). La magnétorésistance tunnel (MRT) peut être exprimée en fonction des conductivités et des résistivités dans l'état parallèle (R_p) et antiparallèle (R_{AP}) par l'équation (I-2)

$$TMR = \frac{R_{AP} - R_p}{R_p} = \frac{G_P - G_{AP}}{G_{AP}} \qquad \textbf{(I-2)}$$

Ce rapport peut être aussi exprimé en fonction des polarisations P1 et P2 des électrodes 1et 2 comme l'a décrit Jullière [7] ; l'équation (I-3) :

$$TMR = \frac{2P_1P_2}{1 - P_1P_2} \qquad \textbf{(I-3)}$$

Quelques années plus tard, une autre étude a été menée par *Modeera Kinder* et all en 1995 sur la jonction tunnel magnétique pour la rendre de plus en plus efficace. Ils ont étudié la magnétorésistance tunnel à température ambiante dans des jonctions amorphes à base d'alumine, où ils ont trouvé des amplitudes variant entre 30 et 70%. Depuis ce temps-là, des progrès considérables ont été réalisés dans les matériaux formant des barrières tunnel (les composés ont la particularité de présenter une magnétorésistance, à température ambiante).En particulier, des jonctions tunnels magnétiques cristallisées à base d'oxyde de magnésium (MgO) ont été développées, ayant des amplitudes de magnétorésistance supérieures à 400%. Cette progression importante de l'amplitude de la magnétorésistance des jonctions à base de (MgO), comparée aux jonctions amorphes à base d'alumine, provient de la nature cristallisée des barrières de MgO.

En plus de l'attention de ces phénomènes d'un point de vue fondamental, ces jonctions tunnels présentent un intérêt important pour divers types d'applications. Tout d'abord, elles permettent la réalisation de capteurs de champ magnétique bien plus sensibles que les vannes de spin du fait de leur plus grande amplitude de magnétorésistance. Ces capteurs sont déjà utilisés dans la dernière génération de têtes de lecteur de disques durs mais peuvent également être aussi utilisés dans des

codeurs de position ou codeurs angulaires pour la robotique, l'automobile, ou encore comme boussoles électroniques [15].

I.2.3 Mémoires Magnétiques à Accès Aléatoire (MRAM)

De nombreuses techniques ont été développées pour stocker l'information binaire. Le principe est de coder cette information par un système ayant un paramètre physique présentant une rémanence et une coercivité, un *« 1 »* et *« 0 »* pouvant être codés par l'Etat de ce paramètre.

Les jonctions tunnels magnétiques peuvent être utilisées dans ce contexte pour coder l'information binaire. L'état magnétique du système permet de changer la résistance de l'empilement, il est possible de fabriquer des matrices de jonctions de taille submicronique pour coder une série de « 1 » et de « 0 ». En pratique, plus la différence entre deux niveaux de résistance est élevée, plus la lecture de l'Etat est rapide. La non-volatilité des systèmes magnétiques et la démonstration d'écriture sub-nanoseconde permettent d'envisager leur utilisation en tant que mémoire de stockage d'une grande fiabilité et de support au traitement de données logiques. De tels systèmes sont appelés mémoires magnéto-résistives à accès direct MRAM pour « *Magnetoresistive Random Accès Memories* » [16].

La Figure I.4 représente l'architecture des MRAM : une jonction tunnel magnétique connectée en série avec un transistor de sélection, une ligne de bit et une ligne de mot.

L'écriture est effectuée en fermant le transistor et en faisant passer des courants à travers la ligne de bit et la ligne de mot qui se croisent au niveau du point mémoire adressé. On crée ainsi deux champs magnétiques orthogonaux au niveau de la jonction ; ces deux champs sont suffisants pour changer l'orientation de la couche libre. Chaque champ magnétique pris indépendamment ne permet pas le renversement de l'aimantation de la couche libre car le champ magnétique créé à l'intersection des deux courants doit être supérieur au champ coercitif de la couche libre [17]

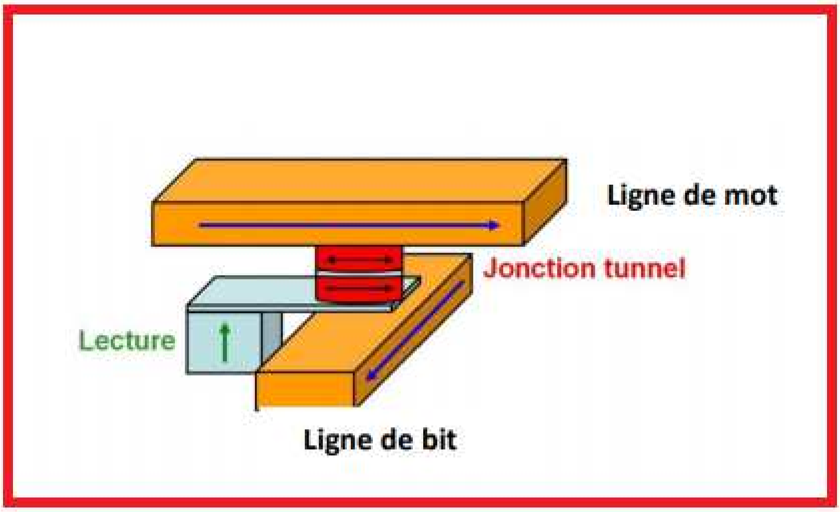


Figure I.4 **:** Schéma d'une cellule mémoire MRAM [18]

Le principe de lecture d'un bit est de faire circuler un courant entre une ligne de mot et une ligne de bit. La mesure de la résistance ainsi obtenue correspond à l'état de résistance faible ou fort. Cependant, en appliquant une tension entre deux lignes, un ensemble de chemins possibles pour le courant traversant une ou plusieurs jonctions tunnel magnétique se superposent. Pour éviter ce problème de lecture, un transistor en série a été ajouté avec chaque cellule pour pouvoir les adresser chacune individuellement lors de la lecture [17].

I.3. Semi-métaux ferromagnétiques

De *Groot* et ses collaborateurs [19] ont découvert le concept de demi-métal ferromagnétique depuis le début des années 1980 .C'est un matériau caractérisé par le fait qu'au niveau de Fermi, il existe une seule population de spin, ainsi la conduction est assurée uniquement par des spins « up » ou « down » ; le courant est alors 100% polarisé en spin.

Ces auteurs décrivent aussi un demi-métal comme un matériau magnétique métallique pour les spins majoritaires et semi-conducteur pour les spins minoritaires Figure I.5 .Ils ont découvert cette propriété en faisant des calculs de bande sur les composés de la famille demi-Heusler et notamment sur NiMnSb, faisant de ce composé le premier demi-métal prédit par calcul de structure de bande [20].

Les mêmes auteurs ont effectué des mesures d'ellipsométrie sur des échantillons polycristallins de PtMnSb de NiMnSb [21]. Ils ont mis en évidence un gap optique pour les spins minoritaires compatibles avec la prédiction des calculs de structure de bande obtenue précédemment.

Cette découverte a abouti sur la découverte de nouveaux matériaux demi-métalliques par le calcul de bandes des composés suivants : (CrO_2 : [22], Fe_3O_4 : [23], $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$: [24], $Fe_xCo_{1-x}S_2$: [25], Co_2MnX (X=Si, Ge) : [26], CuV_2S_4 et $CuTi_2S_4$: [27], LaAVRuO6 (A=Ca, Sr, and Ba) : [28], CrAs [29]). Plusieurs familles cristallographiques sont représentées : demi-Heusler, manganites pérovskite à valence mixte, double pérovskite, composées de structure zinc blende [30].

La demi-métallicité ferromagnétique a été aussi trouvée dans des matériaux semi-conducteurs dopés par des impuretés magnétiques. Exemple : GaN dopé par Mn [31], AlN dopé par Cr et par Mn [32] et GeTe dopé par V et le Cr [33].

Dans la Figure I.5, sont illustrées les densités d'états d'un demi-métal, d'un ferromagnétique et d'un paramagnétique.

Selon la littérature [34] [35], le gap demi-métallique, noté G_{HM} ou E_{HM}, est la différence entre l'énergie la plus basse des minimums des bandes de conduction de spin majoritaire et de spin minoritaire vis-à-vis du Fermi, et l'énergie la plus élevée en valeur absolue des maximums des bandes de valence de spins majoritaires et de spin minoritaires.

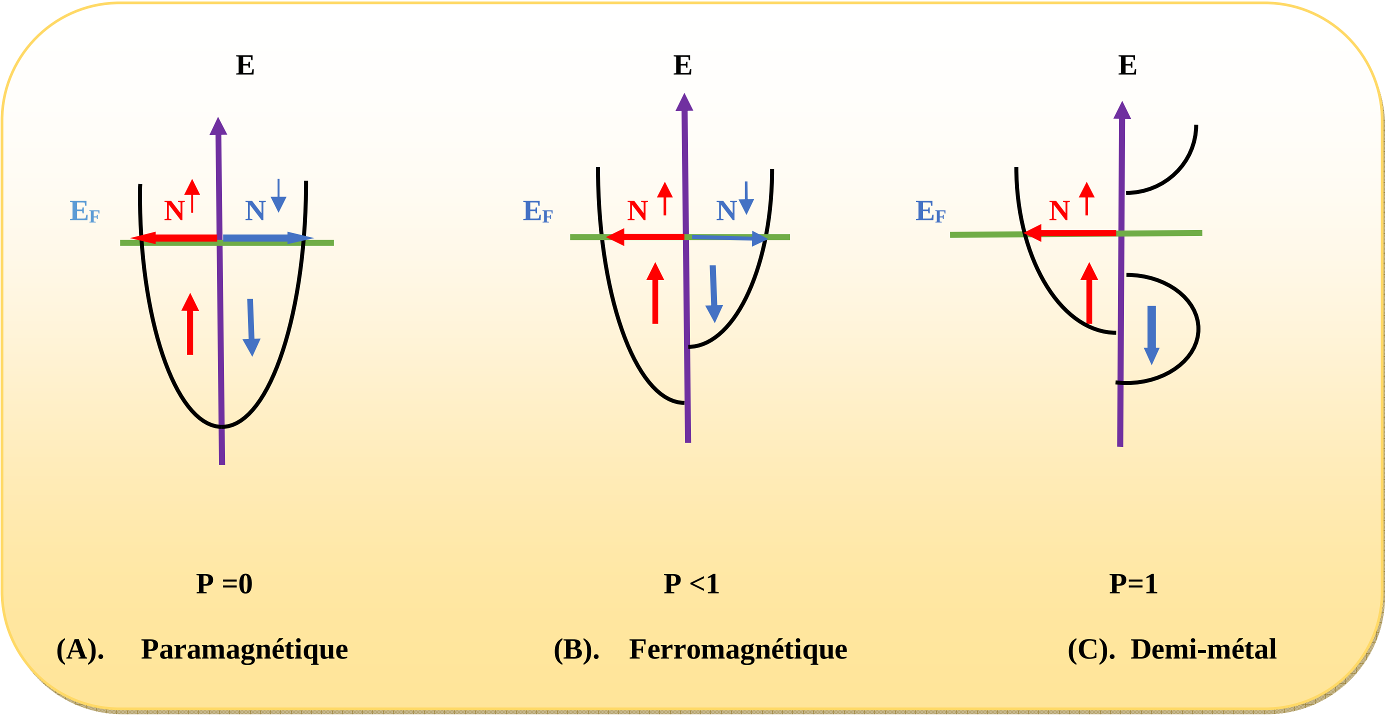


Figure I.5 **:** Représentation schématique des densités d'états en spin polarisé d'un métal paramagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi-métallique (C). On observe que pour un matériau demi métallique le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour une direction de spin et passe par une bande d'énergie pour l'autre direction.

I.4. Dispositifs Spintroniques

Pour le moment, les applications les plus utilisées jusqu'à présent sont basées sur l'utilisation de métaux. L'utilisation des semi-conducteurs dans des dispositifs spintroniques est également de plus en plus étudiée [36,37].L'ingénierie des matériaux semi-conducteurs permet un contrôle du gap et le contrôle du dopage. Ces matériaux constituent la base de toute la chaine de technologie de l'électronique actuelle, leur utilisation dans des dispositifs spintroniques permettraient d'intégrer le contrôle du spin de manière meilleure qu'en microélectronique. En conséquence, de nouvelles composantes ont vu le jour dont le spin FET (Field Effect Transistor) en1990 [38] et le spin LED (Light Emitting Diode) en 1999 [39,40].

I.4.1.Spin FET

Pour les applications, des métaux, tels que le fer ou le chrome sont utilisés. L'étape suivante est naturellement l'intégration de la spintronique à la technologie des semiconducteurs. Il s'ouvrira alors un champ de possibilités bien plus vaste, comme par exemple la réalisation d'un transistor à spin (SPIN-FET).

Par ailleurs, le SPIN-FET dont le schéma proposait par *Datta et Das* [38] voir Figure I.6, est un dispositif spintronique fondamental ; il n'a pas encore été concrétisé expérimentalement.

Ce dispositif est constitué d'une source et d'un drain en matériaux ferromagnétiques reliés par un canal semi-conducteur sur lequel une grille métallique est fixée. Il faut se rappeler qu'entre la grille métallique et le canal semi-conducteur existe une couche de matériau isolant.

Le rôle de matériaux du ferromagnétiques est de polariser le courant et de l'injecter dans le canal semi-conducteur pour le faire passer dans le drain ferromagnétique qui constitue la partie détection. Il est à noter ici que le courant polarisé dans le canal semi-conducteur peut former un gaz d'électrons libres. Quand le courant polarisé circule dans le canal semi-conducteur, l'application d'une tension à la grille créée un champ électrique dans le canal qui peut provoquer ou non une rotation par le phénomène de la précession de Rasahba [41]. Les aimantations de la source et du drain sont orientées dans le même sens ; par conséquence, si la tension de la grille égale à zéro, les spins des porteurs injectés restent orientés dans le sens ; de l'aimantation de la source et du drain , donc le courant s'écoule de la source au drain et la tension de sortie du drain est haute ; sinon , la tension de sortie est basse ou nulle.

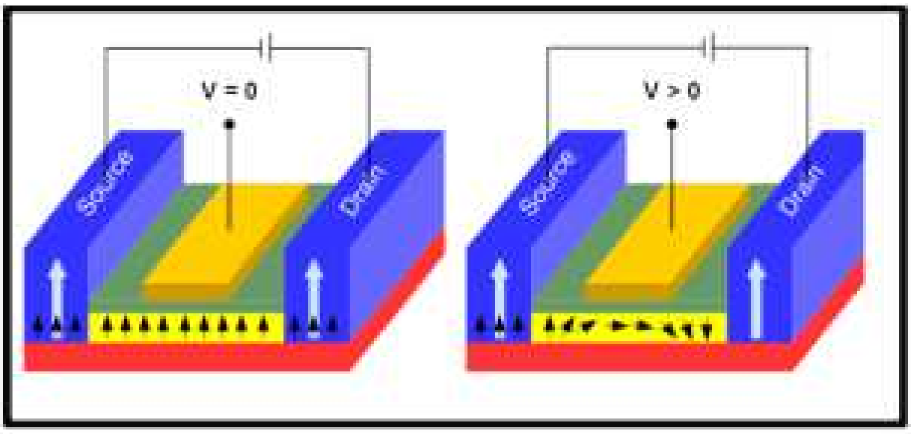


Figure I.6 **:** Représentation schématique d'un Spin FET [42]

I.4.2.Spin LED

Le spin LED (LED : Light Emitting Diode) est constitué d'un injecteur de porteurs polarisés en spins dans un puit quantique Figure I.7. Cet injecteur est un matériau ferromagnétique ou un semi-conducteur magnétique dilué (DMS).

Le fonctionnement de ce type de structure marche en l'absence de champ magnétique pour des températures inférieures à (Tc= 110K), température de Curie de GaMnAs. D'autres types de dispositifs ont aussi été réalisés avec un semi-conducteur ZnMnSe du groupe II-VI sous champ magnétique intense et à basse température pour aligner les spins des ions Mn.

Il existe de nombreuses autres applications imaginables lorsque l'on marie la spintronique à la technologie des semi-conducteurs.

La nouvelle révolution technologique repose sur le choix de certains matériaux de base pour concevoir et fabriquer de nouveaux matériaux et dispositifs [40].

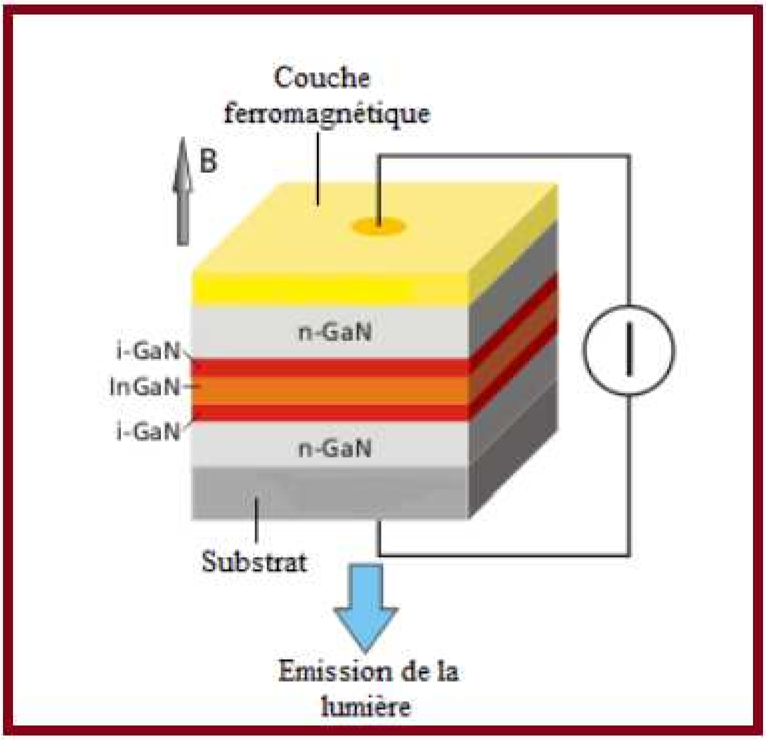


Figure I.7 : Représentation schématique d'un spin LED [40]

I.5. Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS)

I.5.1 - Introduction

Les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS : Diluted Magnetic Semiconductors) [43], appelés aussi semi-conducteurs semi-magnétiques, sont des matériaux semi-conducteurs classiques du type IV (Si, Ge, Sn, Pb), III-V (AlX, GaX, NX…. X= N, P, As….) ou II-Vi (CaX, BeX, SrX…. X= S, Se, Te…..) dans lesquels un atome du semi-conducteur est remplacé par un élément possédant un moment magnétique. Cet élément peut être un métal de transition possédant une couche 3d (Co, Fe, V, Mn…..) et 4f (Gd, Eu, Er…) partiellement rempli ou un métal de terres rares.

Le dopage des semi-conducteurs classiques, avec des ions magnétiques vise à les rendre ferromagnétiques à température ambiante sans altérer leurs propriétés semi-conductrices. De nombreux DMS ont introduit le caractère semi-métallique ferromagnétique.

En dopant des composés binaires semi-conducteurs par un élément magnétique, le composé ternaire peut acquérir des propriétés plus intéressantes.

D’après la Figure I.8, il existe plusieurs types de semi-conducteurs : d’un côté, nous avons les semi-conducteurs non magnétiques (c), qui ne contiennent aucun, élément magnétique ; et de l’autre les semi-conducteurs magnétiques concentrés (CMS) (Concentred Magnetic Semiconductors) dans lesquels les ions magnétiques sont présents de façon régulière et forment un réseau périodique (a). Sous l’effet de la température, on crée un désordre magnétique. Ainsi, pour chaque matériau magnétique il existe une température au-dessus de laquelle il perd ses propriétés magnétiques .Cette température est appelée température de Curie, elle désignée par Tc.

Au-delà de Tc les matériaux sont dans un état désordonné dit paramagnétique. Cependant, ces matériaux sont difficiles à synthétiser et leur structure cristalline est assez différente des semi-conducteurs classiques comme le Si ou le GaAs. De plus, leur température de Curie est très basse, typiquement inférieure à 100K.

Les propriétés des semi-conducteurs sont souvent modifiées par dopage. Il suffit d’introduire des impuretés au sein de leur matrice pour obtenir un composé de type n ou p. En appliquant le même principe avec un dopage en éléments magnétiques, nous obtenons les semi-conducteurs magnétiques dilués (b).

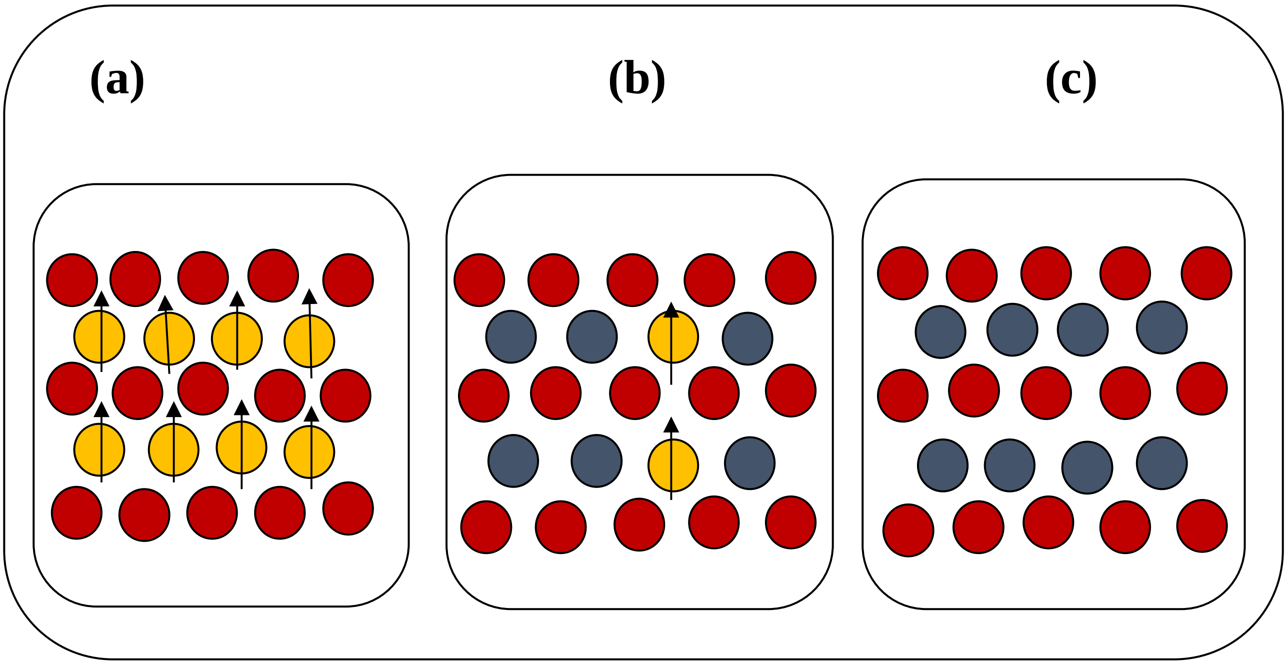


Figure I.8 : Classification des semi-conducteurs magnétiques. (a) semi-conducteur magnétique concentré (CMS), (b) semi-conducteur magnétique dilué (DMS), (c) semi-conducteur non magnétique d'après H. Ohno [44].

Le DMS peut être classé en fonction de la matrice de semi-conducteurs hôtes en plusieurs familles.

Au départ, dans les années 1970 et 1980 [43], les DMS réalisés avec une matrice hôte d'un semi-conducteur du groupe II-VI représentent la première famille de DMS. Depuis, une augmentation du nombre de travaux publiés sur les propriétés de ces DMS (II-VI) a été constatée.

Dans les DMS, l'ion magnétique de métaux de transition tel que (Mn^{2+} , Cr^{2+} ,V^{2+} , Co^{2+}…) vient en substitution au cation de valence de la matrice hôte sans altérer la liaison , puisque la configuration électronique du cation hôte est comparable à celle de l'ion substitutionnel.

Parmi les DMS les plus étudiés, on compte les semi-conducteurs II-Mn-VI où les propriétés optiques, magnéto-optiques [45,46], magnétiques [47] et de transport [48] ont été étudiées. L'intérêt de l'étude de ces composés est que le Mn est parfaitement soluble dans la matrice cristalline pouvant atteindre 90% [15] permettant ainsi d'obtenir des couches minces d'excellente qualité. Lorsque la matrice hôte est un semi-conducteur du groupe II-VI, le Mn^{2+} possède un moment magnétique relativement grand (S=5/2), caractéristique d'une couche demi-remplie ; il n'agit ni comme accepteur ni comme donneur dans la matrice semi-conductrice c'est-à-dire qu'il ne la rend

ni de type « n » ni de type « p ». En plus de ça, il faut tenir compte que dans la plupart des semi-conducteurs du groupe III-V, les ions Mn assurent des spins localisés et agissent aussi comme accepteurs, et conduisent le semi-conducteur à devenir du type p [49].

Le procédé le plus efficace qui permet le dopage des semi-conducteurs du groupe II-VI avec des atomes magnétiques est l'épitaxie par jet moléculaire. De plus, les ions magnétiques modifient de manière significative les propriétés électriques et optiques et permettent d'obtenir des matériaux à diverses applications [49- 51].

Sur la base du travail effectué sur cette famille de DMS, les chercheurs trouvent que leurs propriétés structurales, électroniques et magnétiques sont fortement tributaires de la nature et de la concentration du dopant [52]. Les dopants magnétiques ont une plus grande limite de solubilité dans les semi-conducteurs de la famille II-VI que dans les autres types de matrices semi-conductrices [53].

En fonction de la concentration du dopant, le caractère : de la phase paramagnétique, antiferromagnétique où verre de spin peut être déterminé dans les semi-conducteurs magnétiques dilués DMS du type II-VI. Les nouvelles techniques de croissance comme l'épitaxie par jet moléculaire et surtout le bon contrôle du dopage conduit à l'apparition d'une phase ferromagnétique induite par les porteurs itinérants (les trous) [54].

Certains DMS à base de semi-conducteurs appartenant au groupe II-VI ont une structure cristallographique similaire à celle des matériaux utilisés en microélectronique ; en outre, la possibilité d'ajustement selon les besoins technologiques des propriétés structurales et du gap énergique , la forte polarisation et l'importance de la durée de vie des porteurs polarisés qui peut attendre 100 nano secondes, assure le transport de ces porteurs polarisés sur des centaines de nanomètres , c'est la caractéristique la plus importante de cette famille des DMS.

Les familles DMS à base des semi-conducteurs de type II-VI dont l'élément II est soit Cd soit Zn comme par exemple $Cd_{1-x}Mn_xTe$ et $Zn_{1-x}Mn_xTe$ [54,55], font aujourd'hui l'objet de nombreuses publications .Beaucoup d'entre eux trouvent leurs applications dans différents dispositifs Spintroniques. Mais récemment un autre type des DMS (II-VI) est apparu et diffère des autres DMS (II-VI) par l'élément II qui est un semi-conducteur de la colonne IIA par exemple (Ba, Sr, Ca, Mg,… etc.). La majorité de ces matériaux semi-conducteurs cristallisent dans la structure zinc blende (B3) ou Rocksalt (B1) et peu dans les structures Wurtzite (B2) ou CsCl (B4). Depuis quelques années, les DMS ont fait l'objet de plusieurs études. Peu de travaux expérimentaux ont été réalisés sur ces matériaux, contrairement aux travaux théoriques publiés sur les matériaux tels

que : Mn-dopé MgTe[56], Mn-dopé BeX (X=Se,Te) [57], Mn-dopé BeY (Y= S, Se, Te) à la concentration 25% [58], V-dopé MgSe [59], Cr-dopé MgX (X=Se,Te)[60], Cr-dopé BeS [61], Cr-dopé BeY(Y= Se,Te) [62].

Dans le groupe des DMS à semi-conducteur III-V, de nombreux travaux de recherche se concentrent sur le semi-conducteur GaAs (matrice hôte) [63].

La découverte en 1996 par le groupe *d'Ohno* et al [64] a permis de produite le premier semi-conducteur magnétique dilué de l'alliage $Ga_{1-x}Mn_xAs$ à deux concentrations (x= 0,015 ; 0.017) sous forme de couches minces déposées sur un substrat en « GaAs ». De plus, en raison de dépôt de $Ga_{1-x}Mn_xAs$ sur un substrat en « GaAs », sa structure cristalline était similaire à celle de « GaAs ». Malheureusement, les chercheurs Matsukura et al [65] ont montré que la température de Curie la plus élevée de $Ga_{1-x}Mn_xAs$ de n'était que de T=110K pour la concentration x = 0,05.

Un autre DMS à base *des semi-conducteurs III-V* a fait naitre l'espoir de voir émerger de nouveaux matériaux pour le développement de l'électronique de spin. Au début des années 2000, Dietl et ses collaborateurs [66,67] prédisent une phase ferromagnétique à température ambiante pour le matériau GaMnN. L'étude des DMS dans ce type de matériaux est une voix qui donne l'espoir d'obtenir des températures de Curie souhaitables comme le montre la Figure I.9 [66,67].

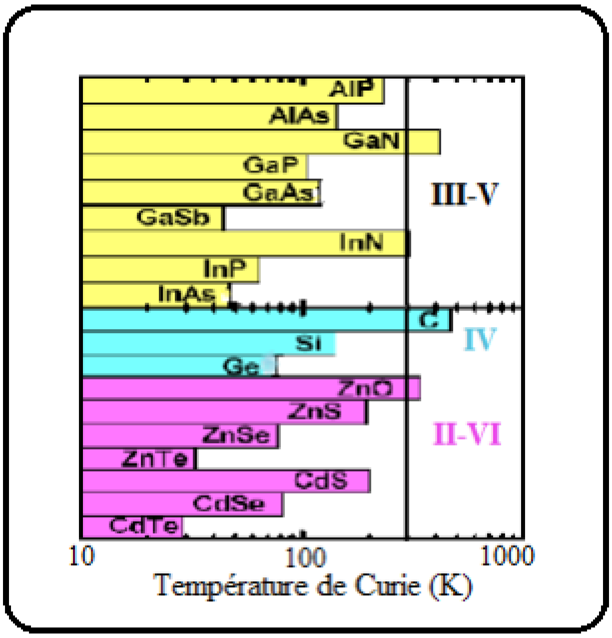


Figure I.9 : Températures de Curie calculées pour divers semi-conducteurs de type p contenant 5% du Mn et 3.5 10^{20} trous par cm^3 (d'après Dietl et al. [67]).

Le calcul des températures de Curie Tc des alliages ternaires tels que : Mn dopé GaAs, Mn–dopé GaN et Cr-dopé GaAs et Cr-dopé GaN (Figure I.10), passe par des méthodes de premier principe et par l'approximation du champ moyen de Sato et al [68]. Ces chercheurs ont constaté que les températures de Curie (Tc) des composés $Ga_{1-x}Cr_xAs$ et de $Ga_{1-x}Cr_xN$ augmentent avec l'augmentation de la concentration du métal de transition (MT), la même chose a été observée pour Ga1-xMnxN, sauf que Tc passe en dessous de l'ambiante quand la concentration du métal de transition atteint 8%. Dans le cas du $Ga_{1-x}Cr_xAs$, la valeur de Tc est presque constante de l'ordre de 8%. Pour $Ga_{1-x}Cr_xAs$, Tc calculée à 5% est égale à T=260K alors que celle mesurée expérimentalement est égale à 5% à 110 K [65].

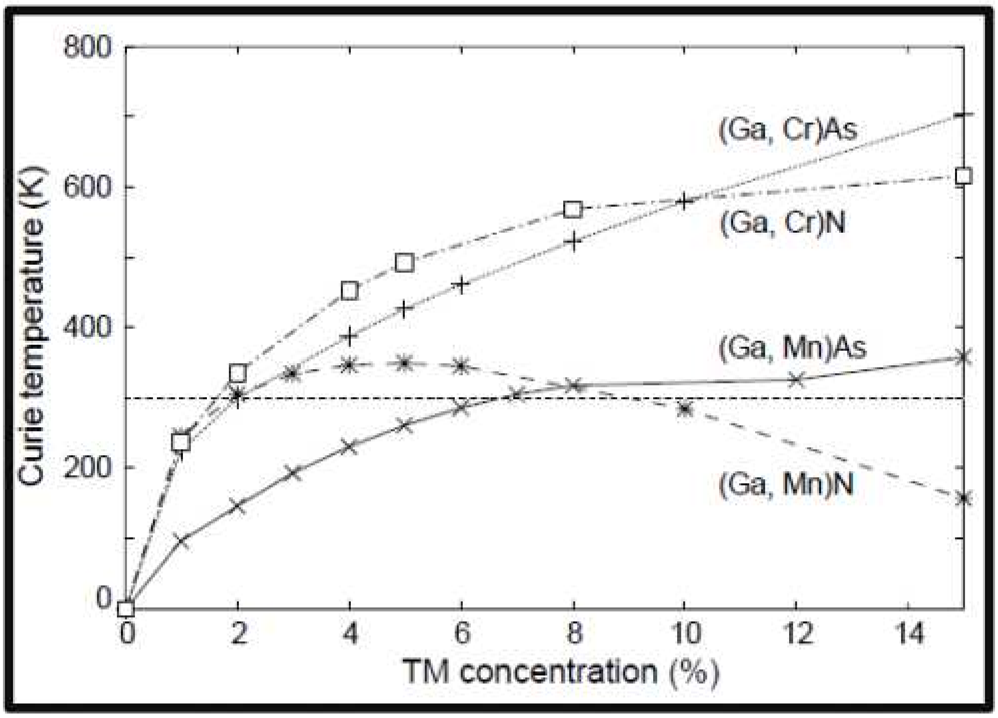


Figure I.10 : Températures de Curie des matériaux $Ga_{1-x}Mn_xAs$, $Ga_{1-x}Mn_xN$, $Ga_{1-x}Cr_xAs$ et $Ga_{1-x}Cr_xN$, calculées par des méthodes de premier principes. La ligne horizontale pointillée indique la température ambiante (300K) [68]

Pour le composé $Ga_{1-x}Mn_xN$, la valeur maximale de la température de Curie obtenue est T=350 K, elle est de T= 940 K, d'après d'autres chercheurs [69]. Par contre, pour $Ga_{1-x}Cr_xN$, les deux valeurs calculées et mesurées [70] sont très proches (environ T=400K). En 1989, Munekata et al. ont réalisé avec succès le DMS InMnAs par épitaxie à jet moléculaire ; les autres ont mis en évidence le ferromagnétisme dans ce matériau [71].

L'utilisant des semi-conducteurs du type III-V, favorise la fabrication de nouveaux dispositifs fonctionnels tels que les détecteurs de lumière polarisées circulairement [72], les diodes électro luminescentes (SPIN-LED) [39] et les transistors à effet de champ (SPIN-LED) [73]. Toutefois, ces dispositifs sont utilisés à basse température. En générale, les DMS ont une température de Curie (Tc) inférieure à la température ambiante ; et le souhait est d'obtenir des températures de Curie élevée pour les DMS ferromagnétiques [74].

I.5.2 Origines de Ferromagnétisme Dans les DMS

Bien que les recherches sur les DMS se sont multipliées depuis quelques années, l'origine du ferromagnétisme reste toujours mal comprise. Elle est bien établie pour plusieurs semi-conducteurs ; tel que le GaAs dopé à Mn et le InAs du groupe (III-V) et le CdTe du groupe (II-VI) dopé aussi à Mn ; mais pas pour d'autres (Mn –dopé GaN, Co-dopé ZnO) [15].

Il existe des modèles théoriques qui contrôlent et prédisent le ferromagnétisme intrinsèque dans les DMS. On a besoin de comprendre la nature des échanges magnétiques dans ces systèmes désordonnés.

I.5.2.1 Interactions magnétiques dans les DMS

Les mécanismes connus peuvent être utilisés pour décrire les interactions existantes. Telles que les interactions entre les électrons de type d des ions de transition et les électrons du semi-conducteur hôte (interactions magnétiques sp-d entre les porteurs délocalisés et les électrons des impuretés magnétiques) et les interactions (d-d) entre les électrons des ions magnétiques.

I.5.2.1.1 Interaction entre porteurs localisés et délocalisés

Les porteurs délocalisés sont soit dans la bande de conduction, principalement composée des orbitales s des cations, soit dans la bande de valence (au voisinage du centre de la zone de Brillouin), composée essentiellement de l'orbitale p. Tandis que les porteurs localisés sont des électrons d dans le cas des matériaux de transition. Les interactions d'échange sp-d entre les deux types de porteurs constituent la caractéristique essentielle de ces semi-conducteurs ferromagnétiques, elles sont exprimées par l'Hamiltonien d'échange du type *Heisenberg* :

$$H_{sp-d} = \sum_i J_{sp-d}(r - R_i) s.S_i \qquad \textbf{(I-4)}$$

Où $J_{sp-d}(r - R_i)$ est l'interaction d'échanges sp-d entre les électrons localisés en R_i de spin S_i et les porteurs de charges de spin s délocalisés en r.

En se basant sur l'approximation du champ moyen, on peut substituer l'opérateur spin S_i par sa moyenne thermodynamique $\langle S \rangle$. Les ions magnétiques étant distribués aléatoirement dans le réseau, l'ordre cristallographique sera brisé.

Pour franchir cette situation, il est alors nécessaire d'utiliser une autre approximation qui est celle du cristal virtuel, qui consiste à remplacer la somme sur les sites magnétiques par une moyenne sur tous les sites des cations, multipliée par la concentration x des impuretés magnétiques.

L'Hamiltonien qui exprime l'énergie d'interaction entre les porteurs de charge de type « s »et « p » de la matrice hôte et les électrons localisés de type « d » de l'élément de transition (dopant) est donné par le système de deux équations suivantes :

$$\begin{cases} H_{p-d} = -xN_0\beta\langle S \rangle.s \\ H_{s-d} = -xN_0\alpha\langle S \rangle.s \end{cases} \qquad \textbf{(I-5)}$$

Où $N_0\alpha$ et $N_0\beta$ sont les constantes d'échange (s-d) et (p-d) respectivement.

I.5.2.1.2 Interactions entre ions magnétiques

Il existe quatre mécanismes les plus couramment utilisés qui décrivent les interactions magnétiques : l'échange direct, le superéchange, le double échange et l'interaction du type RKKY (RKKY : *Ruderman, Kittel, Kasura et Yoshida*). Les trois dernières interactions ont un caractère indirect, où l'échange pouvant mener à un ordre ferromagnétique se fait en l'absence d'un recouvrement direct des orbitales des plus proches voisins. Ces mécanismes permettent de

comprendre les interactions de base sur lesquelles s'appuient les modèles décrivant le ferromagnétisme intrinsèque dans les DMS.

I.5.2.1.2.1 Echange direct

Le couplage direct entre les ions magnétiques est obtenu par chevauchement des orbitales entre les plus proches voisins. Cependant, l'interaction d'échange entre ces ions provient de l'interaction de Coulomb entre électrons. Les électrons à spins parallèles sont maintenus séparés en raison du principe d'exclusion de Pauli, ce qui conduit à une diminution de la répulsion coulombienne.

Cette interaction est également donnée à partir du modèle d' *Heisenberg* où l'énergie d'échange entre les spins S de deux électrons d'ions plus proches voisins est donnée par :

$$E_{éch} = -2J\,\vec{J}_1\,\vec{J}_2 \qquad \textbf{(I-6)}$$

Lorsque la constante d'échange J est positive, les spins sont parallèles et apparaissent dans la même direction alors le matériau dans ce cas est ferromagnétique. Quand J est négative, les spins sont antiparallèles le matériau est alors antiferromagnétique.

En règle générale, les interactions d'échange sont de très courte portée. Si la distance interatomique est trop grande (le chevauchement de la fonction d'onde est trop faible), le couplage d'échange direct n'est pas suffisamment fort.

I.5.2.1.2.2 Superéchange

Le superéchange, est diffèrent du mécanisme d'échange direct par la présence d'un ion non magnétique entre les deux ions magnétiques voisins qui interagissent par chevauchement de la fonction d'onde avec cet ion non magnétique intermédiaire.

Ce mécanisme a été suggéré pour la première fois par *Kramers* en 1934 [75], après quelques années il a été extrêmement bien développé par Anderson en 1950 [76], et il est particulièrement important dans beaucoup d'oxydes de métaux de transition (MT) ou des matériaux proches et les fluorures [77], étant donné que les interactions magnétiques entre les ions (MT) sont de toute façon toujours séparés par un anion intermédiaire. Alors, l'interaction directe d'échange est très faible. En revanche, il existe une interaction des orbites « d » des cations magnétiques et « p » d'un anion non magnétique (telle que l'oxygène) situé entre deux cations magnétiques.

Dans la plupart des cas, l'interaction dépend de l'angle de la liaison, de la structure électronique des orbites p et d de l'anion intermédiaire et des ions magnétiques respectivement et du chevauchement des orbites entre chaque atome magnétique et l'anion (p-d), selon le couplage, elle sera ferromagnétique (FM) ou antiferromagnétique (AFM).

I.5.2.1.2.3 Double échange

Le modèle de double échange a été présenté par *Zéner* [78] durant l'année 1951, pour expliquer le ferromagnétisme observé expérimentalement dans les manganites des structures pérovskite qui possèdent la formule générale $A_x^3 B_{1-x}^{2+} MnO_3$ tel que $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ou

$La_{1-x}Ca_xMnO_3$ [79]. Dans ce modèle, on utilise des ions d'oxygène pour assurer le transport des électrons entre les cations manganèse d'états de charge différents Mn^{3+} (3d^4) et Mn^{4+} (3d^3), séparés par une distance trop grande pour laquelle l'échange direct (cation-cation) est sans valeur. L'interaction entre les ions magnétiques, dans différents états de charge (Mn^{3+} et Mn^{4+}) résulte du saut d'un électron de l'orbital p de l'oxygène O^{2-} à l'orbitale d partiellement remplie de Mn^{4+} , puis le saut d'un électron d'une orbitale d partiellement remplie de Mn^{3+} à l'orbital p de l'oxygène O^-, si les moments magnétiques sont alignés parallèlement comme il est illustré sur Figure I.11. De plus, en accord avec la règle de Hund, l'alignement parallèle des spins est favorisé.

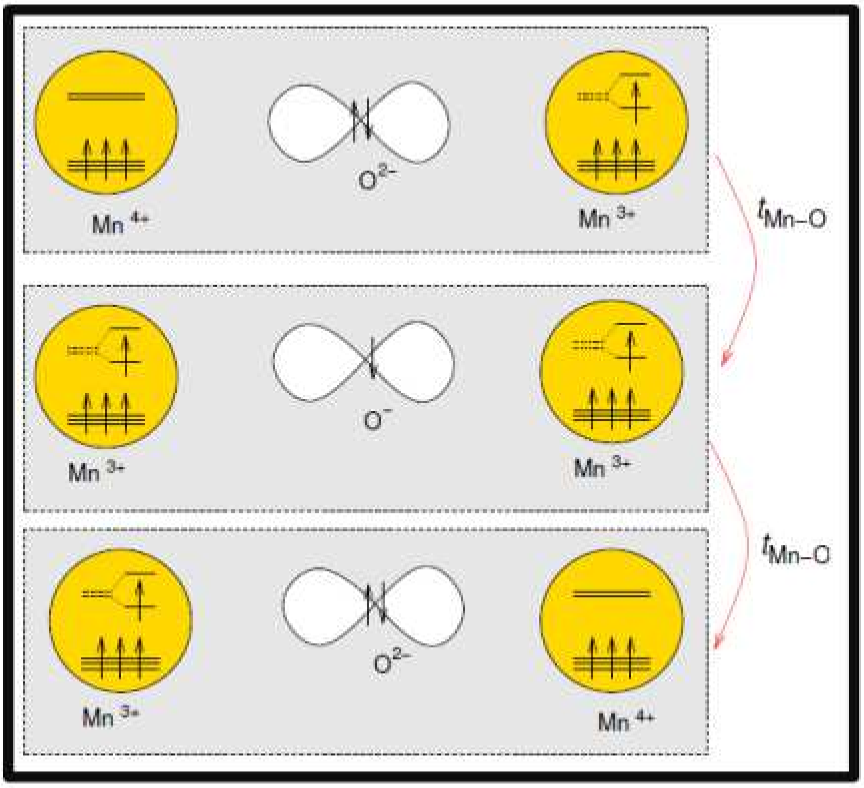


Figure I.11 : Représentation schématique du double échange Zéner pour des ions manganèse [80].

I.5.2.1.2.4 les interactions RKKY

Dans les matériaux métalliques, les porteurs libres sont des électrons de conduction et sont responsables des interactions d'échange, un moment magnétique localisé permet de polariser les électrons de conduction et cette polarisation est couplée à un moment magnétique proche [15]. Ce type d'interaction définit l'interaction RKKY (*Ruderman, Kittel, Kasuya and Yosida*).

Ce modèle a été proposé pour la première fois par *Ruderman et Kittel* [54] pour mettre en évidence le ferromagnétisme dans les terres rares ; par la suite, il a été reformulé par Kasuya et Yoshida [81,83].

En outre, l'application de l'interaction RKKY dans les matériaux DMS a permis d'expliquer le ferromagnétisme dans le cas des semi-conducteurs de type III-V[84]. L'incorporation du manganèse dans les matrices semi-conductrices (III-Mn-V) de type p conduisent ainsi à un couplage d'échange entre les trous délocalisés de la bande de valence et les ions Mn^{2+} localisés. Cette interaction d'échange va coupler antiferromagnétiquement les trous itinérants aves les ions Mn^{2+} (Figure I.12) et induit, en conséquence, une phase ferromagnétique.

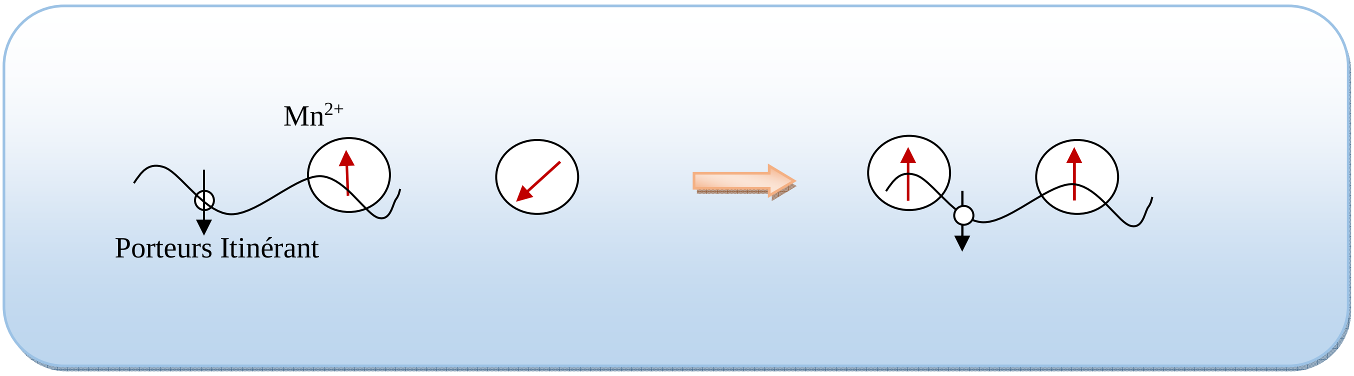


Figure I.12 : Moments magnétiques locaux Mn couplés antiferromagnétiquement avec les porteurs itinérants. Il en résulte une phase ferromagnétique.

Dans ce modèle de (*Ruderman, Kittel, Kasuya and Yosida*), le signe du couplage dépend de la distance entre deux ions magnétiques ferromagnétique et antiferromagnétique. L'application la plus significative de la théorie du couplage RKKY a été la magnétorésistance géante (GMR). La théorie du couplage RKKY avait en effet prédit l'oscillation entre les états ferromagnétiques/ antiferromagnétiques d'une multicouche formée de deux couches minces ferromagnétiques séparées par une couche non magnétique [85].

I.6. Etat de l'art et motivation de cette thèse

Dans le but de produire de nouveaux matériaux pour la spintronique, il est indisponible de disposer d'un matériau semi-conducteur magnétique « parfait », qui se caractérise non seulement par une température de curie élevée (Tc >300K), mais aussi par une polarisation de spin élevée (caractère ferromagnétique semi-métallique (HMF) avec une polarisation de spin de 100%) pour être intégré dans la technologie des semi-conducteurs actuelles [86]. C'est l'objectif que nous voulons atteindre mais notre étude reste toujours théorique et aura besoin d'être concrétisée par des études expérimentales.

I.6.1 Semi-conducteurs magnétiques dilués DMS de type II-VI

Les matériaux semi-conducteurs du type II-VI présentent généralement un gap direct supérieur supérieur à 2 eV, qui leur donnent l'avantage d'être de meilleurs candidats dans la mise en œuvre de dispositifs optoélectroniques dans les régions proches-ultraviolets et visibles du spectre de la lumière. Certains d'entre eux, sont dotés d'une structure cristallographique compatible avec celles des dispositifs électroniques existants. Comme par exemple, on peut intégrer une couche d'aligneur de spin à base de séléniures sur un dispositif préexistant en GaAs. Par ailleurs la grande durée de

vie des porteurs, atteignant 100 ns, a permet le transport sur plusieurs centaines de nanomètres. De ce fait, ils sont très efficaces dans la polarisation et l'injection de spin et la localisation des porteurs au sein d'hétérostructures dans des puits quantiques ou des boites quantiques [87].

D'autres avantages ont permis aux DMS fondés sur les semi-conducteurs II-VI de devenir très répandus dans les travaux de recherche en spintronique, on cite, entre autres, leurs intéressantes propriétés magnétiques. En fait, on peut observer de la présence de certains moments magnétiques localisés au niveau des couches 3d incomplètes des éléments de transition, intégrés dans la matrice hôte, qu'il est probable de créer des couplages entre les électrons 3d des ions magnétiques et les électrons des bandes. Donc ce couplage est responsable d'un effet Zeeman géant des bandes de valence et de conduction, ce qui entraine des effets magnéto-optiques singuliers associés (rotation de Kerr et *Faraday,* effet *Zeeman* géant de la transition excitonique). Cette propriété a donné à la famille des DMS un avantage non négligeable pour l'étude des propriétés hétérostructures électroniques et optiques.

Bien que les températures de Curie des DMSs, à base des semi-conducteurs II-VI, soient très basses, la grande solubilité des éléments 3d dans la matrice hôte et la possibilité de contrôler indépendamment les spins localisés les a rendus particulièrement attirants pour des études fondamentales et également comme matériaux magnéto-optiques.

A ce jour, les travaux de recherche sont en pleine expansion pour trouver des DMSs avec des températures de Curie de plus en plus élevées. Des progrès énormes sont en cours pour réaliser des dispositifs avec une utilisation optimale.

En 2003, l'équipe de Saito ont élaboré un composé ternaire $Zn_{1-x}Cr_xTe$ avec une concentration x =20% d'impuretés magnétiques qui peuvent être ferromagnétique à température ambiante [88]. De plus, Saito et son groupe de chercheurs ont également constaté par diverses mesures magnéto-optiques, la présence d'interactions de type p-d dans les matériaux traités.

Et dans de nombreuses études, il a déjà été rapporté que ce composé est un semi-conducteur magnétique présentant des interactions de type sp-d pour les échantillons massifs [89] et pour les couches minces [90].

En effet, les calculs ab-initio réalisés démontrent que la grande hybridation p-d entre les états 3d du chrome et 5p du tellure, est responsable des couplages ferromagnétiques entre les spins localisés [91].

Contrairement aux semi-conducteurs du groupe III-V, il est plus facile de contrôler les propriétés magnétiques des semi-conducteurs et indépendamment dans les matières du groupe II-VI, du fait que dans ces derniers, les impuretés magnétiques n'apportent pas de porteurs. Compte tenu de la température critique relativement haute, mesurée pour x = 20% d'impureté magnétique, le composé $Zn_{1-x}Cr_xTe$ semble être prometteur pour la spintronique.

Plusieurs travaux de simulation sont effectués les composés $Zn_{1-x}Cr_xTe$ du fait de leur caractère semi-métallique ferromagnétique.

Au cours de l'année 2004, les premiers calculs de premier principe ont confirmé que les composés $Zn_{1-x}Cr_xTe$ (x = 0.25, 0.50, 0.75) sont des matériaux ferromagnétiques demi-métalliques [92].

En 2007, d'autres calculs ab-initio ont été faits pour mettre en évidence le ferromagnétisme et la demi-métallicité dans les composés $Zn_{1-x}Cr_xTe$ (x = 0.0625, 0.125, 0.25, 0.35, 0.50) [93].

Les dernières études indiquent que certaines autres composées DMS (II-VI) possèdent un caractère ferromagnétique semi-métallique, tels que : $Ba_{1-x}V_xS$ [94], $Sr_{1-x}V_xO$ [95]$Sr_{1-x}V_xS$ [96] $Cd_{1-x}V_xTe$ [97], $Cd_{1-x}V_xSe$ [98] ,$Mg_{1-x}V_xM$ (M = Te, Se) [59], $Al_{1-x}V_xN$ [99] , SrS, SrSe, SrTe dopé au Cr [100], ZnS dopé au Cr [101], CdS dopé à Co et V [102] , MgSe et MgTe dopé au Cr [60], CdZ (Z = S, Se, Te) dopé au Cr [103], BeY (Y = S, Se) dopé au V [104];MgS dopé au Cr [105] ;BeY (Y = Te, Se) dopé au Cr [62].

De ce fait, nous avons pensé qu'il sera toujours possible d'aspirer à des propriétés ferromagnétiques demi-métalliques, pour le semi-conducteur CaS quand il est dopé avec un élément 3d.

I.6.2 Généralités sur le Sulfure de Calcium CaS

I.6.2.1 Pour quoi le CaS de la famille IIA-VIA

Le CaS est un matériau relativement facile à déposer comme tous les composés de la famille IIA-VIA qui a été intensivement étudié. Ces composés sont utilisés dans des dispositifs électroniques et optoélectroniques commercialisables qui fonctionnent dans toutes les régions du spectre. Ils sont utilisés dans les affichages visuels, les mémoires optiques à haute densité, les conducteurs transparents, les dispositifs laser à semi-conducteurs, les photo-détecteurs, les cellules solaires, etc.

Ces composées ont des structures de type NaCl (B1) et de type zinc-blende (B3) [106,107]. Les propriétés optiques des matériaux IIA-VIA sont importantes pour les dispositifs optoélectroniques, pour cette raison, les propriétés optiques des composés IIA-VIA ont été étudiées expérimentalement et théoriquement.

Les chalcogénures IIA-VIA ont acquis une grande importance au cours des dernières années. Ils sont techniquement très importants et ont des applications allant de la catalyse à la microélectronique et d'autres dans les diodes électroluminescentes et les diodes laser [108]. En raison de leurs propriétés inhabituelles et de leur large bande interdite sous haute pression, ces composés ont fortement attiré la communauté des chercheurs.

Les chalcogénures IIA-VIA n'ont pas d'électron « d » dans leur bande. Leur comportement sous compression et l'étude des phénomènes de métallisation sont devenus possibles grâce aux techniques de pression statique [109].

La majorité des composés binaires du type IIA-VIA sont la famille des chalcogénures des alcalino-terreux (AEC, Alkaline-Earth Chalcogenides, AE (Mg, Ca, Ba, Sr) et C (S, Se, Te, O)).Ils forment un groupe important des semi-conducteurs et spécialement la famille des chalcogénures de calcium (CaX) qui fait le sujet d'études de plusieurs travaux de recherche. Les chalcogénures de calcium cristallisent sous deux phases : le chlorure de sodium NaCl (B1) et le chlorure de césium CsCl (B2). Le sulfure de calcium CaS cristallise dans une structure du type NaCl dans des conditions ambiantes [110]. La stabilité structurale de CaS dans les différentes phases cristallographiques telle que Rocksalt (B1), Chlorure de césium (B2), Zinc blende (B3), Wurtzite (B4) et NiAs (B81), a été étudiée à l'aide du calcul ab initio par Z.J.Chena et al [111] lorsque la pression est inférieure à 36.5 Gpa. Des résultats ont montré que la structure B1 est la plus stable. Plusieurs chercheurs ont étudié l'effet de la haute pression sur le CaS. D'après une étude expérimentale faite par luo et al. [112], sous pression (40Gpa) [113] par diffraction des rayons X à dispersion d'énergie et d'une source synchrotron le composé CaS présente une transition de phase en passant de la structure Rocksalt (B1) à la structure Chlorure de césium (B2).

Par contre, on trouve plusieurs travaux théoriques dédiés à l'étude de cette famille de matériaux, utilisant différentes méthodes et codes de calculs ab initio. Parmi ces travaux, on peut citer : P.Cortona et al. [114], J.Prafulla et al. [115] qui ont utilisé l'approche TBI (Three Body Interaction), J.A.Majewski et al. [116] qui ont utilisé un calcul semi empirique, Z.Charifi et al. [117] qui ont utilisé le code WIEN2K et en se basant sur les deux approximations LDA, GGA,

P.Rodriguez et al. [113] qui ont utilisé le code SIESTA et D.Vershney et al. [118] qui ont utilisé l'approche EIoIP (Effective Interionic Interaction Potential).

Il existe d'autres travaux théoriques qui ont porté sur le sulfure de calcium. On trouve les travaux de : Z.J.Chen et al [111] par le code DACAPO, S, Ekbundi et al. [119] utilisant l'approche des trois modèles électrons-gaz SCIB (Self Consistent Ion Breathing), VIB (Variatioally Induced Breathing) et PIB (Potential Induced Breathing), P.E Camp et al. [120], Y.D. Guo et al.[121] utilisant le code de calcul CASTEP , basé sur la GGA (PW91) et pseudopotentiel ultra-doux, A.shaukat et al. [122] utilisant le code WIEN2K avec les approximations GGA(PBE), GGA(WC) et (LDA).

Les études expérimentales et théoriques sur ces matériaux ont montré que leur structure électronique présente des particularités que l'on ne trouve dans aucune autre famille de semi-conducteurs : large gamme de la bande interdite, existence des transitions électroniques métal/ semi-conducteur et gap direct/ indirect), effet de résonance spin-orbite, effet spécifique liés à l'introduction d'ions magnétiques dans le réseau cristallin, etc… [123].

Dans la littérature, les propriétés électroniques du CaS ont été largement étudiées. Les chercheurs souhaitent déterminer la structure de bande d'énergie afin de déterminer la nature du CaS (conductrice, semi-conductrice ou isolante), la nature du gap et sa valeur énergétique. Kravtsova et al [124] et Saum et Hensley [125] ont suggéré que la largeur de la bande interdite de CaS était d'environ 3.5eV et 5.38eV respectivement. Mais le type de bande interdite n'est pas clairement défini. Y. Kaneko et al. [126 ,127] on prouvé l'existence d'un gap indirect dans la direction $\Gamma-X$ pour CaS, qui est d'environ 4.434 eV. De plus, M.S.Jin et al. [128] et J.G.Zhang et al.[111] ont respectivement proposé un gap indirect dans la direction $\Gamma-X$ d'une valeur autour de 4.52 eV et 4.48 eV. Le calcul de la structure de bande d'énergie du CaS effectuée par R.Pandey et al. [129] a donné un gap d'environ 7.6 eV dans la direction $\Gamma-\Gamma$ et celle effectuée par Z.J.Chen et al.[111] a donné un gap direct dans la direction $\Gamma-\Gamma$ de valeur égale à 4.47eV. Cependant, les calculs effectués par W.Y.Ching et al. [130] et Z.Charifi et al. [117] ont montré que la largeur de la bande interdit de CaS était d'environ 3.2 et de 2.398 eV, respectivement.

Tous ces travaux expérimentaux ont été faits dans la phase B1 du CaS. D'après nos connaissances il n'y a aucun travail expérimental ni théorique qui a été fait pour déterminer la structure de bandes du CaS dans les autres phases. Par ailleurs, plusieurs méthodes ont été utilisées au cours des dernières décennies pour calculer la structure électronique.

I.6.2.2 Structure cristalline de CaS

La structure cristalline de CaS est complètement décrite par les paramètres de son réseau de Bravais, son groupe d'espace et la position des atomes dans la maille. Dans notre travail, nous nous sommes intéressés au matériau CaS (formule stœchiométrique Ca4S4) dont la structure cristallographique est la structure NaCl (Rocksalt), appelée halite, et dont le groupe d'espace est Fm3m (de numéro 225). La plupart des composés II-VI, quand ils subissent une haute pression, observent une transition de la structure tétraédrique à la structure NaCl [131]. Dans cette structure, les atomes de calcium constituent un réseau cubique à faces centrées et les atomes de soufre occupent les milieux des arêtes avec un atome au centre du cube. La valeur du paramètre de maille de CaS (L'arrêt du cube notée a) à l'état massif est mesurée expérimentalement elle est égale à a= 5.689 ($\mathring{A}$) [112].

La liaison des matériaux du type II-VI est iono-covalente contrairement à celle des matériaux de type IV-IV qui est purement covalent. C'est cette iconicité qui va conférer aux semi-conducteurs du groupe II-VI de bonnes propriétés tel que une large bande interdite et de fortes interactions coulombiennes et des propriétés moins bonnes telle que la faible rigidité. Les configurations électroniques des éléments constituant les matériaux CaS sont :

Ca : [Ar]. $4s^2$; S : [Ne].$3s^2$ $3p^4$

Le motif (la base) est formé par un atome Ca et un atome S, occupant les sites respectifs (0,0,0) et (0.5,0.5,0.5) .La maille élémentaire comporte deux atomes, quand à la maille conventionnelle elle comporte 8 atomes : 4 atomes Ca et 4 atomes S occupant les sites (0,0,0) ;(1/2,1/2,0) ;(1/2,0,1/2) ;(0,1/2,1/2) ;(1/2,1/2,1/2) ;(0,0,1/2) ;(0,1/2,0) ;(1/2,0,0)[132], comme il est montré dans Figure I.13

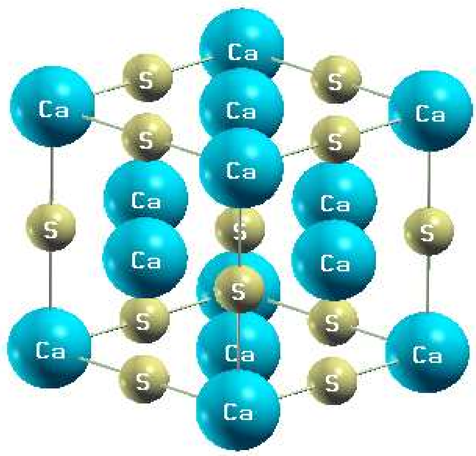


Figure I.13 : Représentation schématique de la structure cristallographique du composé binaire CaS de symétrie Fm3m (n°225).

I.6.2.3 Zone de Brillouin de la structure Rocksalt

La première zone de Brillouin, est définie comme étant la maille élémentaire du réseau réciproque. En physique du solide, la maille élémentaire signifie le plus petit volume, et la première zone de Brillouin joue un rôle très important dans l'étude des propriétés physiques des cristaux. La première zone de Brillouin de la structure NaCl à la forme d'un octaèdre tronqué voir Figure I .14.

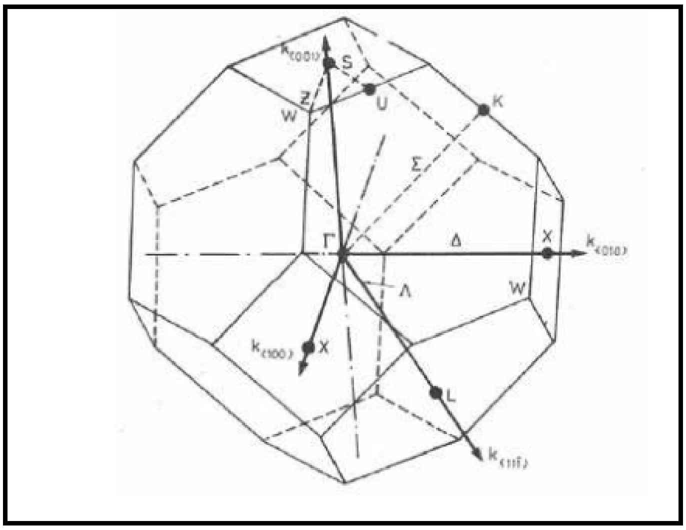


Figure I.14 : Première zone de Brillouin de la structure Rocksalt avec la représentation des points et lignes de hautes symétries [133]

I.6.2.4 : Les points de haute symétrie

Γ : Ce point est le centre de la première zone de Brillouin de coordonnées $K_\Gamma = (0,0,0)$

X : Ce point est le centre d'une face carrée de l'octaèdre qui appartient à l'un des axes K_x, K_y, K_z avec l'une des faces carrées. Nous avons donc :

$$K_x = \frac{2\pi}{a}(\pm 1,0,0) \quad \textbf{(I-7)}$$

$$K_y = \frac{2\pi}{a}(0,\pm 1,0) \quad \textbf{(I-8)}$$

$$K_z = \frac{2\pi}{a}(0,0,\pm 1) \quad \textbf{(I-9)}$$

L : Ce point est le centre d'une face hexagonale de l'octaèdre dont les coordonnées sont :

$$K_l = \frac{2\pi}{a}(1,1,1) \quad \textbf{(I-10)}$$

W : Ce point se trouve sur l'un des sommets des faces carrées, ses coordonnées sont :

$$K_w = \frac{2\pi}{a}\left(1,\frac{1}{2},1\right) \quad \textbf{(I-11)}$$

Z : Ce point est situé sur la ligne qui joint le centre d'une face carrée à l'un des coins de l'octaèdre, ses coordonnées sont :

$$K_z = \frac{2\pi}{a}\left(1,\frac{1}{2},1\right) \quad \textbf{(I-12)}$$

I.6.2.5 Les lignes de haute symétrie

Δ : Cette ligne représente la direction $\langle 100 \rangle$ Elle relie le centre Γ au point X.

$\sum$: C'est un point appartenant au plan de symétrie K_x=K_y ou K_y=K_z ou K_x=K_z

Λ : Cette ligne est la direction $\langle 100 \rangle$. Elle relie le centre de la zone Γ au centre d'une face hexagonale qui est le point L de l'octaèdre.

Références de Chapitre I :

- [1] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. V. Molnar, M. L. Roukes, A.Y.Chtchelkanova, D. M. Treger, Sci. 294 1488 (2001).
- [2] G. A. Prinz, Sci, 282 1660-1663 (1998).
- [3] G. A. Prinz, J. Magn. Magn. Mat. 200 57 (1999).
- [4] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petro, P. Etienne, G.Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, Phys. Rev. Lett. 61 2472 (1988).
- [5] G. Binasch, P. Grunberg, F. Saurenbach, W. Zinn, Phys. Rev. B. 39 4828 (1989).
- [6] P. Grunberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky, H. Sowers, Phys. Rev. Lett. 57 2442 (1986).
- [7] A. Fert, Rev. Mod. Phys. 80 1517 (2008).
- [8] P. A. Grunberg, Rev. Mod. Phys. 80 1531 (2008).
- [9] P. A. Grunberg, Phys. Today. 54 31 (2001).
- [10] E. Arras, Etude théorique de la structure et de la stabilité des alliages GeMn dans le cadre de la spintronique. Un prototype de semi-conducteur magnétique confronté aux résultats expérimentaux Thèse de doctorat, Université Joseph-Fourier-grenoble l (2010).
- [11] S. Bandiera, Jonctions tunnel magnétiques à anisotropie perpendiculaire et écriture assistée thermiquement (Thèse de doctorat. Université de grenoble) (2006).
- [12] M. Julliere, phys. Lett. 54 225-226 (1975).
- [13] T. Miyazaki and N.Tezuka, J. Magn. Magn. Mater.151 403 (1995).
- [14] J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, R. Meservey, phys. Rev. Lett. 74 3273 (1995).
- [15] Ch.Bourouis, Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) : $Cd_{1-x}Fe_xS$ Thèse de doctorat ,08 Mai 1945 Guelma (2012).
- [16] S. Das Sarma, Am. Sci. 89 516 (2001).

- [17] F.Cardarelli, Materials Handbook: A Concise Desktop Reference, Springer Verlag, 2e éd, 1340 (2008).
- [18] W. J. Gallagher and S. P. P. Parkin, IBM J. Res. Dev. 50 1-5 (2006).
- [19] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. Van Engen, and K. H. J. Buschow. Phys. Rev. Lett. 50 2024 (1983)
- [20] E. Favre-Nicolin, Thèse de doctorat, Université Grenoble I-Joseph Fourier (2003).
- [21] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow J. Appl. Phys. 55 2151 (1984).
- [22] K. Schwarz, J. Phys. F. Met. Phys. 16 L211-L215 (1986).
- [23] K. A. Shaw. E.Lochner, D. M. Lind, R. C. DiBari, P. Stoyanvo, B.Singer, J. Appl. Phys. 79 5841 (1996).
- [24] W. E. Pickett, D. J. Singh, Phys. Rev. B. 53 1146 (1996).
- [25] I. Mazin, Appl. Phys. Lett. 77 3000-3002 (2000).
- [26] S. F. Cheng, B. Nadgomy, K. Bussmann, E. E. Carpenter, B. N. Das, G.Trotter, M. P. Raphael, V. G. Harris, Ieee. Trans. 37 2176 (2001).
- [27] J. H. Park, S. K. Kwon, B. I. Min, Phys. Rev. B. 64 214405 (2001).
- [28] J. H. Park, S. K. Kwon, B. I. Min, Phys. Rev. B. 65 174401 (2002).
- [29] I. Galanakis, Phys. Rev. B. 67 104417 (2003).
- [30] M. I. Katsnelson, V. Yu, Irkhin, L. Chioncel, A. I. Lichtenstein, R. A. de Groot, Rev. Mod. Phys. 80 315(2008).
- [31] M. B. Kanoun, S. Goumri, A. E. Merad, J. Cibert, J. Phys. D :Appl. Phys. 38 1853 (2005).
- [32] L. -J. Shi, B. -G. Liu, Phys. Rev. B. 76 115201 (2007).
- [33] Y. -H. Zhao, W. -H. Xie, L. -F. Zhu, B. -G. Liu, J. Phys. Condens. Matter. 18 10259 (2006).
- [34] K. L. Yao, G. Y. Gao, Z. L. Liu, L. Zhu, Solid. State. Commun. 133 301-304 (2005).

- [35] G.Y.Gao, K. L. Yao, E. Sasioglu, L. M. Sandratskii, Z. L. Liu, J. L. Jiang, Phys. Rev. B. 75 174442 (2007).
- [36] R. Jansen, Nature. Mater. 11 400 (2012).
- [37] T.Taniyama, E.Wada, M.Itoh, M.Yamaguchi, NPG. Asia .Mater. 3 65 (2011).
- [38] S. Datta, B. Das, Appl. Phys. Lett. 56 665 (1990).
- [39] R. Fiederling, M. Keim, G. Reuscher, W. Ossau, G. Schmidt, A. Waag, L. W. Molenkamp, Nature. 402 787-790 (1999).
- [40] Y. Ohno, D. K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, H. Ohno, D. D. Awschalom, Nature. 402 790-792 (1999).
- [41] Y. A. Bychkov, E. I. Rashba, JETP. Lett, 39 78 (1984).
- [42] https://techomat.com/2015/10/11/spin-transistor/.
- [43] J. Kossut, W. Dobrowolski, K. H. J. Buschow. 7 231 (1993).
- [44] H. Ohno, Sci. 281 951 (1998).
- [45] J. Gaj, R. R. Gatazka, M. Nawrocki. Solid. State. Commun, 25 193-195 (1978).
- [46] R. Schafer, A. Hubert. Phys. Stat. Sol. 118 271-288 (1990).
- [47] F. Baboux, F. Perez, C. A. Ullrich, I. D'Amico, J. Gomez, M. Bernard. Phys. Rev. Lett. 109 166401 (2012).
- [48] G. Karczewski, J. Jaroszynski, A. Barcz, M. Kutrowski, T. Wojtowicz, J.Kossut, J. Cryst. Growth. Des. 184-185:814-817 (1998).
- [49] K. C. Agrawal, Infrared Spectroscopic Investigations on II-VI Semi-Magnetic Semiconductors Cuvillier (2006).
- [50] N. Miura, Physics of semiconductors in high magnetic fields (Vol.15). Oxford University Press (2008).
- [51] S. K. Kamilla, S. Basu, Bull. Mater. Sci. 25 541-543 (2002).
- [52] P. Mallikarjana, J. Sivasankar, M. R. Begam, M. N. Rao, S. Kaleemulla, J. Subrahmanyam, J. Nano. Electron. Phys. 8 4077-1 (2016).

- [53] K. Sato, H. Katayama-Yoshida. Phys. Stat. Sol. 229 673-680 (2002).
- [54] A. Haury, A. Wasiela, A. Arnoult, J. Cibert, S. Tatarenko, T. Dietl, Y. Merle d'Aubigné. Phys. Rev. Lett. 79 511 (1997).
- [55] D. Ferrand, J. Cibert, A. Wasiela, C. Bourgognon, S. Tatarenko, G. Fishman, T. Andrearczyk, J. Jaroszynski, S. Kolesnik, T. Dietl, B. Barbara, D. Dufeu, Phys. Rev. B. 63 085201 (2001).
- [56] N. A. Noor, S. Ali, W. Tahir, A. Shaukat, A. H. Reshak, J. Alloys. Compd. 509 8137-8143 (2011).
- [57] N. A. Noor, S. M. Alay-e-Abbas, Y-Saeed, S. M. G. Abbas, A. Shaukat, Journal of Magn. Magn. Mater. 339 11-19 (2013).
- [58] J. Li, X. Xu, Y. Zhou, M. Zhang, X. Luo, J. Alloys. Compd. 575 190-197 (2013).
- [59] M. Sajjad, H. X. Zhang, N. A. Noor, S. M. Alay-e-Abbas, M. Younas, M. Abid, A. Shaukat, J. Supercond. Nov. Magn. 27 2327-2336 (2014).
- [60] N. A. Noor, S. M. Alay-e-Abbas, M. U. Sohaib, S. M. G. Abbas, A. Shaukat, J. Magn. Magn. Mater. 374 164-172 (2015).
- [61] A. Mokaddem, B. Doumi, A. Sayede, D. Bensaid, A. Tadjer, M. Boutaleb, J. Supercond. Nov. Magn. 28 157-164 (2015)
- [62] S. M. Alay-e-Abbas, K. M. Wong, N. A. Noor, A. Shaukat, Y. Lei, Sol. Stat. Sci. 14 1525-1535 (2012).
- [63] N. Zheng, Introduction to dilute Magnetic Semiconductors. Solid Sate II, Instructor (2008).
- [64] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, Y. Iye, J. Appl. Phys. Lett. 69 363-365 (1996).
- [65] F. Matsukura, H. Ohno, A. Shen, Y. Sugawara, Phys. Rev. B. 57 R2037 (1998).
- [66] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, Phys. Rev. B. 63 195205 (2001).
- [67] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand. Sci. 287 1019-1022 (2000).

- [68] K. Sato, P. H. Dederics, H. Katayama-Yoshida, Eur. phys. Lett. 61 403 (2003).
- [69] S. Sonoda, S. Shimizu, T. Sasaki, Y. Yamamoto, H. Hori, J. Cryst. Growth. 237 1358-1362 (2002).
- [70] Y. K. Zhou, M. Hashimoto, M. Kanamura, H. Asahi, J. Supercond. Nov. Magn. 16 37-40 (2003).
- [71] H. Munekata, H. Ohno, S. Von Molnar, A. Segmuller, L. L. Chang, L. Esaki, Phys. Rev. Lett. 63 1849 (1989).
- [72] S. Koshihara, A.Oiwa, M. Hirasawa, S. Katsumoto, Y. Iye, C. Urano, H. Takagi, H. Munekata, Phys. Rev. Lett. 78 4617 (1997).
- [73] H. Ohno, D. Chiba, F. Matsukura, T. Omiya, E. Abe, T. Dietl, Y. Ohno, K. Ohtani, Nature. 408 944-946 (2000).
- [74] M.H.Gous, Calcul des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués à base de MgS et des alliages demi-Heusler demi-métalliques CoVTe et RuVTe, Thèse de doctorat, 08 Mai 1945 Guelma (2018).
- [75] H. A. Kramers, J. Phys. 1 182-192 (1934).
- [76] P.W. Anderson, Phys. Rev. 79 350 (1950).
- [77] G. Rogl, A.Grytsiv, M. Gurth, A. Tavassoli, C. Ebner, A. Wunschek, S. Puchegger, V. Soprunyuk, W. Schranz, E. Bauer, H. Muller, M. Zehetbauer , P. Rogl, Acta. Mater. 107 178-195 (2016).
- [78] C. Zener, Phys. Rev. 81 440 (1951).
- [79] G. Jonker, J. Van Santen, J.Phys. 16 337 (1950).
- [80] J. Lopes dos Santos, V. M. Pereira, E. V. Castro, A. H. Neto, J. Phys. Condens. Matter. 5-7 (2005).
- [81] M. A. Ruderman, C. Kittel, Physics. Rev. 96 99 (1954).
- [82] T. Kasuya, Prog. Theor. Exp. Phys. 16 45-57 (1956).
- [83] K. Yosida, Phys. Rev. 106 893 (1957).
- [84] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, Sci 287 1019-1022 (2000).

- [85] P. Bruno, C. Chappert, Phys. Rev. Lett. 67 1602 (1991).
- [86] K. Sato, L. Bergqvist, J. Kudrnovsky, P. H. Dederichs, O. Eriksson, I. Turek, B. Sanyal, G. Bouzerar, H. Katayama-Yoshida, V. A. Dinh, T. Fukushima, H. Kizaki, R. Zeller, Rev. Mod. Phys. 82 1633-1690 (2010).
- [87] H.Yahi, Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués : $Cd_{1-x}Co_xS$ et $Cd_{1-x}V_xS$, Thèse de doctorat ,08 Mai 1945 Guelma (2016).
- [88] K. Sato, W. Schweika, P. H. Dederichs, H. K. Yoshida, Eur. phys. Lett. 61 403 (2003).
- [89] W. Mac, A. Twardowski, M. Demianiuk, Phys. Rev.B. 54 5528 (1996).
- [90] K. Ando, A. Twardowski, in Procceedings of the 23rd International Conference Physics of Semiconductors, Berlin (World Scientific, Singapore), 285 (1996).
- [91] Q. Wang, Q. Sun, P. Jena, Y. Kawazoe, J. Appl. Phys. 97 43904 (2005).
- [92] W. -H. Xie, B. -G. Liu, J. Appl. Phys. 96 3559 (2004).
- [93] Y. Liu, B. -G. Liu, J. Appl .Phys. 40 6791 (2007).
- [94] Z. Addadi, B. Doumi, A. Mokaddem, M. Elkeurti, A. Sayede, A. Tadjer, F. Dahmane, B. Sayede, A. Dahmane, J. Supercond. Nov. Magn. 29 1813-1817 (2016).
- [95] M. Berber, B. Doumi, A. Mokaddem, Y. Mogulkoc, A. Sayede, and A. Tadger, J. Electron. Mater. 47 449 (2017).
- [96] B.Doumi, A. Mokaddem, F.Dahmane, A. Sayede, A.Tadjer: RSC Adv.112, 92328 (2015).
- [97] M. Sajjad, H. X. Zhang, N. A. Noor, S. M. Alay-e, J. Magn. Magn. Mater. 343 177-183 (2013).
- [98] F. Ahmadian, N. Makaremi, Solid. State. Commun.152 1660-1665 (2012).
- [99] F. Dahmane, A.Tadjer, B. Doumi, H. Aourag : J. Supercond. Nov. Magn. 27 2647 (2014).
- [100] B. Doumi , A. Mokaddem, L. Temimi, N. Beldjoudi, M. Elkeurti, F. Dahmane, A. Sayede, A. Tadjer, M. Ishak-Boushaki: Eur. Phys. J. B. 88 93 (2015).

- [101] Y. Huang, W. Jie, Y. Zhou, G. Zha: J. Mater. Sci .Technol. 30 234-238 (2014).
- [102] H.Yahi, A.Meddour:J. Magn. Magn. Mater. 401, 116 (2016).
- [103] H. S. Saini, M. Singh, A. H. Reshak, M. K. Kashyap : J. Magn. Magn. Mater.331, 1-6 (2013).
- [104] M. Sajjad, S. Manzoor, H. X. Zhang, N. A. Noor, S. M. Alay-e-Abbas, A. Shaukat, A. R. Khenata,: J.Magn. Magn. Mater. 379,63 (2015).
- [105] M. H. Gous, A. Meddour, Ch. Bourouis, J. Supercond. Nov. Magn. 30 1483 (2016).
- [106] H. Fan, A. S. Barnard, M. Zacharias, Appl. Phys. Lett. 90 143116 (2007).
- [107] A. Segura, J. A. Sans, F. J. Manjon, A. Munoz, M. J. Herrera-Cabrera, Appl. Phys Lett. 83 278 (2003).
- [108] R. Dalven, H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull, Sol. Stat. Phys. 28 179-224 (1973)
- [109] F. Hassan, H. Akbarzadeh, F. El Haj Hassan, H. Akbarzadeh Comp. Mater.Sci.38 362 (2006).
- [110] H. Choutri, M. A. Ghebouli, B. Ghebouli, N. Bouarissa, E.Uçgun, H. Y. Ocak : Mater. Chem. Phys. 148 1000-1007 (2014).
- [111] Z. J. Chen, H. Y. Xiao, X. T. Zu, Physica B: Condens. Matter.391 193-198 (2007).
- [112] H. Luo, R. G. Greene, K. Ghandehari, T.Li and A.L.Ruoff, Phys. Rev. B. 50 16232(1994).
- [113] P. Rodriguez-Hernandez, S. Radescu, A. Munoz, Phys. Stat. Solidi. 22 459-463 (2002).
- [114] P. Cortona, P. Masri, J. Phys. Condens. Matter. 10 8947 (1998).
- [115] J. Prafulla, K. S. P. Sanyal, Phys. Stat. Solidi B 212 241 (1999).
- [116] J. A. Majewski, P. Vogl, Phys. Rev. B 35 9666 (1987).
- [117] Z.Charifi, H.Baaziz, F El Haj Hassan and N.Bouarissa, J. Phys. Condens. Matter 17 4083-4092 (2005).

- [118] D.Vershney, V.Rathore, R.Kinge and R.K.Singh, J. Alloys. Compd 484 239-245 (2009).
- [119] S. Ekbundit, A. Chizmeshya, R. Laviolette, G. H. Wolf, J. Phys. Condens. Matter 8 8251 (1996).
- [120] P. E. V. Camp, V. E. V. Doren and J. L. Martins, Phys. Stat. Solidi. 190 193-197 (1995).
- .[121] Y. D. Guo, Z. J. Yang, Q. H. Gao, Z. J. Liu and W. Dai, J. Phys.Condens.Matter 20 115203 (2008).
- [122] S.Boucenna, Contribution à l'étude des propriétés structurales , électroniques et élastiques de la famille des chalcogénures de calcium CaX(X=S,Se et Te) mémoire de magister, université Ferhat Abbas-Sétif (2010).
- [123] A. Shaukat, Y. Saeed, N. Ikram, and H. Akbarzadeh, Eur. phys. B. 62 439-446 (2008).
- [124] A. N. Kravtsova, I. E. Stekhin, A. V. Soldatov, X. Liu, M. E. Fleet, Phys. Rev. B. 69 134109 (2004).
- [125] G. A. Saum, E. B. Hensley. Phys. Rev. B. 113 1019 (1959).
- [126] Y. Kaneko, T. Koda, J. Cryst. Growth. 86 72 (1988).
- [127] Y. Kaneko, K. Morimoto, T. Koda, J. Phys. Soc. Japan 52 4385 (1988).
- [128] M. S. Jin, N. O. Kim, H. G. Kim, C. S. Yoon, C. I. Lee, M. Y. Kim, W. T. Kim, J. Korean Phys. Soc.39, 692 (2001).
- [129] R. Panday, P. Lepak, J. E. Jaffe, Phys. Rev. B. 46, 4976 (1992).
- [130] W. Y. Ching, F. Gan, M.-Z. Huang, Phys. Rev. B. 52 1596 (1995).
- [131] F. Benmakhlouf, Investigation Théorique des Propriétés Electroniques et Structurales des Alliages Semiconducteurs II-VI A Pression Normale et Sous Pression, doctorat d'etat département de Physique université mentouri-constantine (2006).
- [132] C. Kittel, Introduction à la physique de l'état solide, 7th éd., Dunod, Paris (1998).
- [133] M. Labidi, Etude des propriétés structurales, électroniques des quaternaires : Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba (2011).

Chapitre II

Introduction aux méthodes de premier principe

Théorie de la fonctionnelle de la densité

Introduction

Durant les dernières années, et à cause de l'énorme difficulté rencontrée dans la résolution de l'équation de Schrödinger pour les systèmes à N corps, un nouveau concept théorique a été proposé pour surmonter cette difficulté. Il s'agit de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Depuis, tous les tentatives d'études abandonnées sur les systèmes complexes ont été reprises et ont fini par aboutir sur des résultats très intéressants et ont permis, par conséquent, la classification d'un grand nombre de matériaux selon leurs natures et selon les domaines de leurs applications.

Dans ce chapitre, nous présenterons le formalisme mathématique de la DFT ainsi que des petits aperçus sur les différentes approximations employées pour résoudre l'équation de Schrödinger tels que les approximations de Born-Oppenheimer, Hartree et Hartree-Fock. Nous présenterons aussi la méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW.

II.1. Equation de Schrödinger

L'ensemble des propriétés physiques d'un système solide comportant plusieurs particules en interaction (N_{N} : noyaux + N_{e} : électrons), peut-être déterminé en résolvant l'équation de Schrödinger ci-dessous :

$$H\Psi = E\Psi \qquad \textbf{(II-1)}$$

Ou' :

E est l'énergie totale du système.

ψ est la fonction d'onde.

H est l'opérateur Hamiltonien du système.

L'Hamiltonien total $\hat{H}_T$ de l'équation (II-2) associé à ce système, est connu comme la somme de l'opérateur énergie cinétique totale, $\hat{T}_T$, et de l'opérateur décrivant l'ensemble des interactions coulombiennes $\hat{V}_T$:

$$\hat{H}_T = \hat{T}_T + \hat{V}_T \qquad \textbf{(II-2)}$$

L'opérateur total $\hat{H}_T$ non relativiste est composé de plusieurs termes. Il prend la forme donnée par l'équation **(II-3)** ci-dessous :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n} \qquad \textbf{(II-3)}$$

Où :

$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_i^N \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_n}$: Énergie cinétique des N noyaux de masse M_n **(II-4)**

$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_i^M \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{me}$: Energie cinétique des M électrons de masse m_e **(II-5)**

$\hat{V}_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{ij} \frac{e^2 Z_i}{\left|\vec{R}_i - \vec{r}_j\right|}$: Interaction coulombienne attractive noyau-électron **(II-6)**

$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\sum_{i\neq j} \frac{e^2}{\left|\vec{r}_i - \vec{r}_j\right|}$ **:** Interaction coulombienne répulsive électron-électron **(II-7)**

$$\hat{V}_{n-n} = \frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\sum_{i\neq j}\frac{e^2 Z_i Z_j}{\left|\vec{R}_i - \vec{R}j\right|}$$ **:** Interaction coulombienne répulsive noyau-noyau **(II-8)**

Pour ce système comprenant N atomes et M électrons, il s'agit de résoudre l'équation de Schrödinger en prenant en compte toutes les interactions suscitées pour déterminer l'énergie et la fonction d'onde du système étudié avec une bonne précision. Ce problème est connu en physique théorique sous le nom ‘’ problème à plusieurs corps’’. Cependant, cette équation ne peut pas être résolue vu le nombre élevé de corps constituant le système d'où la nécessité de recourir à des approximations pour la résoudre de manière approchée [1]. Les approximations adoptées pour tenter de résoudre l'équation de Schrödinger seront mentionnées dans la suite de ce chapitre. Nous commençons par l'approximation de Born-Oppenheimer.

II.2. Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation considère que la masse des électrons peut être simplifiée par le fait que les électrons sont très petits et leur masse est négligeable par rapport à celle des noyaux, qui sont plus lourds et donc plus lents . Partant de ce fait, on peut donc supposer que la vitesse des électrons est très grande comparée à celle des noyaux. Ceci entraine comme conséquence la négligence de l'énergie cinétique des noyaux ($T_n = 0$) par rapport à celle des électrons dans l'équation II-3 tout en considérant l'énergie potentielle des noyaux constante (V_{nn} =cst).

Cette approximation est connue sous le nom d'approximation de Born Oppenheimer **[2]**, elle permet de simplifier l'équation II-3 en l'équation (II-9) ci-dessous :

$$\hat{H}_{él} = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \qquad \textbf{(II-9)}$$

Dans ce cas précis, la fonction d'onde totale $\Psi_R(\vec{R},\vec{r})$ décrivant le système peut être écrite comme le produit d'une fonction d'onde $\Phi\,(\vec{R})$ décrivant les noyaux, et d'une autre fonction d'onde $\Psi_R(\vec{r})$ décrivant les électrons. Soit :

$$\Psi_R(\vec{R},\vec{r}) = \Phi\,(\vec{R})\,\Psi_R(\vec{r}) \qquad \textbf{(II-10)}$$

Cette approximation, pour un système à N corps, avance d'un pas la résolution de l'équation de Schrödinger mais le problème demeure toujours difficile et très complexe pour des systèmes dont le nombre de corps est supérieur à 2 (N > 2) car l'équation de Schrödinger ne possède pas une forme analytique sauf dans des cas très simples tel que celui de l'atome d'hydrogène, d'où la nécessité d'utiliser d'autres simplifications supplémentaires.

Schématiquement, la résolution selon l'approximation de Born-Oppenheimer peut être présentée comme montrée dans la Figure II.1 **:**

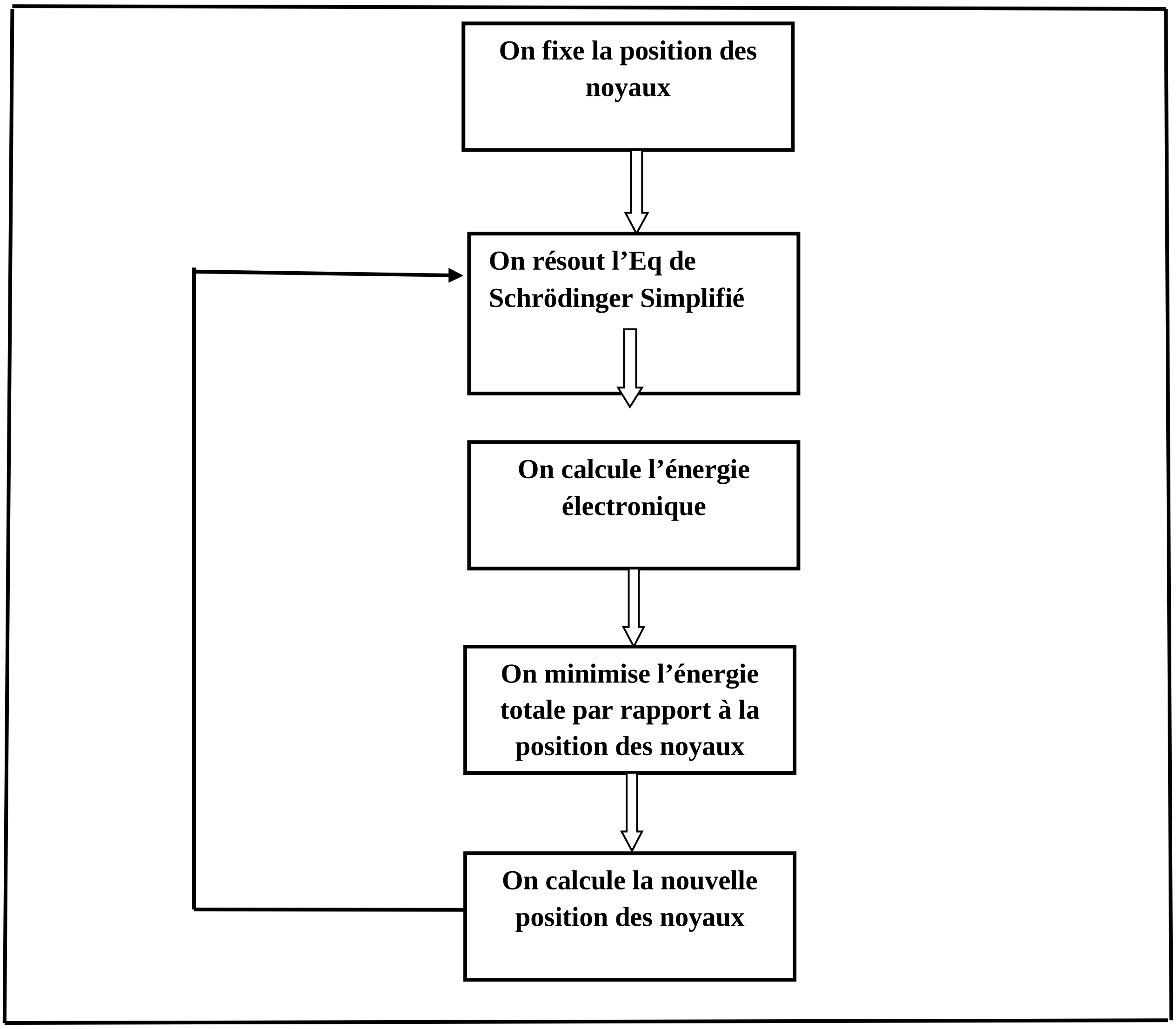


Figure II .1 : Schéma de l'algorithmique de calcul via l'approximation de Born-Oppenheimer

II.3. Approximation de Hartree

Dans cette approximation, proposée par *DOUGLAS HARTREE* en 1928 [3,4], le principe consiste à supposer que chaque électron du système polyelectronique peut-être décrit par sa propre fonction d'onde. Chaque électron du système est soumis à un potentiel global, d'une part et au potentiel des autres électrons, d'autre parte. La fonction d'onde globale (la fonction d'onde électronique de N électrons) $\Psi_{é}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3 \ldots \vec{r}_N)$ est donc décomposée en un produit de fonctions d'onde monoélectroniques $\Psi_i(\vec{r}_i)$; elle est définie par l'équation (II-11)

$$\Psi_{é}(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3...\vec{r}_N)=\Psi_1(\vec{r}_1)\,\Psi_2(\vec{r}_2)\,\Psi(\vec{r}_3).......\Psi(\vec{r}_N) \quad \textbf{(II-11)}$$

Dans ces conditions, l'Hamiltonien électronique $H_{é}$ devient la somme des Hamiltoniens monoélectroniques H_i, et on obtient alors l'équation (II-12) :

$$H_{é}=\sum_{i=1}^{N}H_i=H_1+H_2+H_3+.....+H_N \quad \textbf{(II-12)}$$

L'expression de l'équation de Schrödinger pour une particule, connue sous le nom d'équation d' Hartree, est illustrée par: l'équation (II-13)

$$\hat{H}_i\,\Psi_i=E_i\Psi_i \quad \textbf{(II-13)}$$

$$\hat{H}_i=-\frac{1}{2}\Delta_i+V_{ext}(\vec{r})+V_i(\vec{r}) \quad \textbf{(II-14)}$$

$V_{ext}(\vec{r})$: est le potentiel décrivant les interactions noyau-noyau et électron-noyau.

$V_i(\vec{r})$: est le potentiel d' Hartree du i^{éme} électron. Il remplace l'interaction électrostatique électrons-électrons [5] ; il est présenté par l'équation (II-15):

$$V_i(\vec{r})=\int d^3\vec{r}'\,\frac{\rho_i(\vec{r}')}{\left|\vec{r}-\vec{r}'\right|} \quad \textbf{(II-15)}$$

$\rho_i(\vec{r})$ est la densité électronique dont l'expression est la suivante :

$$\rho_i\left(\vec{r}\right) = \sum_{\substack{j=0 \\ j\neq 0}}^{Ne} \left|\Psi_j(\vec{r})\right|^2 \qquad \textbf{(II-16)}$$

La somme, dans l'équation (II-16), est effectuée sur les N_e états monoélectroniques occupés.

En remplaçant les équations (II-14) (II-15) et (II-16) dans l'équation (II-13), on obtient l'équation (II-17) pour un système monoélectronique.

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_i + V_{ext}(\vec{r})\right)\Psi_i(\vec{r}) + \sum_{\substack{j=0 \\ j\neq 0}}^{Ne} \int d^3\vec{r}\,\frac{\left|\Psi_j(\vec{r})'\right|^2}{\left|\vec{r}-\vec{r}'\right|}\Psi_i(\vec{r}) = \mathrm{E}_i\Psi_i(\vec{r}) \qquad \textbf{(II-17)}$$

Le potentiel d' Hartree $V_i(\vec{r})$, donné par l'équation (II-15), qui en détermine les fonctions d'ondes monoélectroniques $\Psi_j(\vec{r})$ est exprimé en fonction de ces mêmes fonctions d'onde selon l'équation (II-16). C'est la raison pour laquelle, cette approche est appelée approximation du champ auto-cohérente [6].

La recherche d'une solution auto-cohérente selon l'approximation d'Hartree s'est avérée très difficile. Particulièrement lorsque le nombre d'électrons N_e est très important. On considère généralement dans ce cas que la densité monoélectronique $\rho_i(\vec{r})$ est égale à la densité électronique globale $\rho(\vec{r})$, définie par l'équation (II-18) ci-dessous :

$$\rho_i(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{Ne} \left| \Psi_j(\vec{r}) \right|^2 \qquad \textbf{(II-18)}$$

II.4. Approximation d'Hartree-Fock

En 1930, *Fock* [7] a montré que les solutions de l'équation de l' Hamiltonienne électronique, données par l'équation (II-14), sont totalement incompatibles avec le principe de l'exclusion de Pauli. En résumé, les fonctions correspondantes ne sont pas antisymétriques par l'échange de deux électrons quelconques. L'anti-symétrisassion de la fonction d'onde électronique est donnée, en commutant deux électrons par l'équation (II-19):

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots\ldots, \vec{r}_i, \ldots\ldots, \vec{r}_j, \ldots\ldots, \vec{r}_{Ne}) = -\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots\ldots, \vec{r}_i, \ldots\ldots, \vec{r}_j, \ldots\ldots, \vec{r}_{Ne}) \qquad \textbf{(II-19)}$$

Selon le principe d'exclusion de Pauli, deux électrons ayant les mêmes nombres quantiques ne peuvent pas être simultanément dans un même état quantique. Comme le fait remarquer Hartree dans sa formulation de la fonction d'onde cela n'est pas le cas, du fait que l'électron i occupe exactement l'état i.

Hartree-Fock [8] a popularisé cette idée en démontrant que le principe de Pauli est valable si la fonction d'onde est présentée sous forme d'un déterminant, connu sous le nom de « *déterminant de Slater* » [9], donné par l'équation (II-20) :

$$\Psi\left(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1, \vec{r}_2\vec{\sigma}_2, \ldots\ldots\ldots\ldots, \vec{r}_{Ne}\vec{\sigma}_{Ne}\right) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \ldots & \Psi_1(\vec{r}_{Ne}\vec{\sigma}_{Ne}) \\ \Psi_2(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \ldots & \Psi_2(\vec{r}_{Ne}\vec{\sigma}_{Ne}) \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \Psi_{Ne}(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \Psi_{Ne}(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \ldots & \Psi_{Ne}(\vec{r}_{Ne}\vec{\sigma}_{Ne}) \end{vmatrix} \qquad \textbf{(II-20)}$$

Ou σ désigne le spin.

Le terme $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constant de normalisation.

La fonction d'onde Ψ obtenue par l'équation (II-20) correspond à l'équation d'Hartree –Fock pour un système à une particule. Dans ces conditions, l'Hamiltonien prend la forme suivante :

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) + \sum_{\substack{j=1 \\ j\neq i}}^{Ne} \int d^3\vec{r}\,\frac{\left|\Psi_j(\vec{r}')\right|^2}{\left|\vec{r}-\vec{r}'\right|}\right)\Psi_i(\vec{r}) - \sum_{\substack{j=1 \\ j\neq i}}^{Ne} \delta_i\delta_j \int d^3\vec{r}'\,\frac{\Psi^*_j(\vec{r}')\,\Psi_i(\vec{r})}{\left|\vec{r}-\vec{r}'\right|}\,\Psi_j(\vec{r}) = E_i\Psi_i(\vec{r}) \qquad \textbf{(II-21)}$$

Or, ces formules d' Hartree-Fock sont complexes à résoudre compte tenu du grand nombre d'électrons que le système possède. Les interactions (électron -électron) génèrent aussi des nouveaux concepts d'énergie en plus des concepts d'approximation Hartree-Fock, appelés concepts de corrélation *Wigner* d'énergie [10].

II.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II.5.1 Introduction

Une autre approche pour résoudre le problème de la structure électronique des solides est celle de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (Density Fonctionnal theory). Cette approche consiste à écrire l'énergie totale du système d'électrons en interaction en fonction de leur densité électronique. La DFT est connue comme une théorie précise pour déterminer l'état fondamental d'un système à N électrons ; elle repose sur deux théorèmes fondamentaux, démontrés au début des années 1960 par *Hohenberg-Kohn* et *Kohn-Sham* [11].

La description des caractéristiques électroniques d'un système passe par la détermination de la fonction d'onde à N corps $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, ..., \vec{r}_N)$, où $\vec{r}_i$ correspond à la position de chaque électron i. Cette fonction d'onde est une solution de l'équation de Schrödinger donnée par l'équation (II-22).

$$H\,\Psi = E\,\Psi \qquad \textbf{(II- 22)}$$

Dans laquelle l' Hamiltonien (H) est du système d'électrons (de masse m_e et charge e) en interaction dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$, ou' les noyaux sont supposés comme fixes $V_{ext}(r)$, est la somme de trois termes l'équation (II-23) **:**

$$H = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e}}_{T}\sum_i^N \nabla_i^2 + \underbrace{\sum_i^N V(r_i)}_{V_{ext}(r)} + \underbrace{\frac{1}{2}\sum_i^N \sum_{j\neq i}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|}}_{V_{ee}} = T + V_{ext} + V_{ee} \qquad \textbf{(II-23)}$$

Dans l'équation (II-23)**,** T désigne l'énergie cinétique du système et V_{ee} le potentiel d'interaction entre les électrons. Le potentiel externe $V_{ext}(r)$ est dans le cas présent le potentiel d'interaction coulombienne entre les électrons et les noyaux (repérés par un indice α).

$$V(r_i) = -\sum_\alpha \frac{Z_\alpha\, e^2}{r_{i\alpha}} \qquad \textbf{(II-24)}$$

La résolution de l'équation (II-22) devient plus complexe en raison du terme d'interaction entre les électrons V_{ee}. La DFT est alors intervient comme une alternative pour pallier à ce problème. Dans ce qui suit, nous allons décrire les fondements essentiels de cette théorie.

II.5.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

En 1964, *Hohenberg et Kohn* [12,13] ont établi une approche qui prolonge et consolide la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Thomas-Fermi. Elle s'applique à tout système contenant un nombre important de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$.

<u>1-Premier Théorème :</u>

Hohenberg et Kohn sont arrivés à montrer qu'il existait une correspondance biunivoque entre le potentiel externe et la densité électronique permettant de représenter le premier comme une fonctionnelle de l'état fondamental de la deuxième. Par conséquent, l'énergie totale du système à

l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, comme montré par l'équation (II-25) **:**

$$E = E[\rho(r)] \quad \textbf{(II-25)}$$

Cette théorie est la base de la théorie de la densité fonctionnelle. Elle est différente de la méthode d'Hartree-Fock, dans laquelle l'énergie totale du système dépend de la fonction d'onde.

Pour un système à spins polarisés, l'énergie totale du système dépendra des deux densités relatives aux spins up et down ; elle est donnée par l'équation (II-26) **[11] :**

$$E = E[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] \quad \textbf{(II-26)}$$

A travers ce premier théorème, il est clair que la seule variable qui intervient dans la description de l'énergie totale du système est la densité électronique et non la fonction d'onde. Ceci conduit à formuler le deuxième théorème d'Hohenberg et Kohn.

2- Deuxième Théorème :

Le deuxième théorème d' Hohenberg et Kohn [12,13] fait suite au premier théorème. Il réexamine le principe variationnel de l'énergie en fonction de la densité électronique et suppose l'existence d'une fonctionnelle universelle de la densité $F(\rho)$ indépendante du potentiel externe $V_{ext}(r)$ et qui s'écrit comme suit :

$$F[\rho] = \left\langle \Psi_{GS}^{[\rho]} \middle| T + V_{ee} \middle| \Psi_{GS}^{[\rho]} \right\rangle = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad \textbf{(II-27)}$$

Les deux termes $T[\rho]$et $V_{ee}[\rho]$ sont les fonctionnelles de la densité relative à l'énergie cinétique et à l'interaction électron-électron. La densité électronique devient donc la variable principale dans la résolution du problème.

Il est donc possible d'écrire l'énergie totale d'un système comme une fonctionnelle de la densité électronique comme suit :

$$E = E[\rho] = F[\rho] + \int V_{ext}(r)\ \rho(r)\ dr \qquad \textbf{(II-28)}$$

Cette énergie a la caractéristique suivante :

- La valeur minimale de $E[\rho]$, ou $\rho(r)$ est normalisée par $\int dr\ \rho(r) = N$, est obtenue pour la densité électronique de l'état fondamental éq (II-). En d'autres termes, la vraie densité électronique de l'état fondamental est celle qui minimise $F[\rho]$[12] [14]

- La valeur minimale de la fonctionnelle ainsi obtenue est l'énergie totale de l'état fondamental du système.

Ce deuxième théorème ouvre la possibilité de calculer la densité électronique et par suit l'énergie totale d'un système et ses propriétés à l'état fondamental, sans passer par le calcul de la fonction d'onde multiélectronique .Il ne reste que la connaissance des expressions des deux termes de la fonctionnelle universelle d'Hohenberg et Kohn.

II.5.3 Equation de Kohn Sham

L'idée de *Walter Kohn* et *Lu Sham* (KS) en 1965 [13], était de ramener un système de N_e électrons interagissant à un système fictif à N_e électrons indépendant $(V_{ee} = 0)$, dont l'état fondamental est le déterminant de Slater formé par N orbites Ψ_i , et dont la densité électronique est la même que celle du vrai système d'électrons en interaction.

La présentation du système fictif a pour but de pouvoir exprimer l'énergie cinétique fonctionnelle à N_e électrons indépendants en fonction des orbites Ψ_i :

$$T_s(r) = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^{N}\int \Psi_i^*(r)\,\Delta\,\Psi_i(r)\,dr \qquad \textbf{(II-29)}$$

Et on peut déduire l'énergie fonctionnelle relative à l'énergie de coulomb qui est le terme de Hartree :

$$E_H[\rho] = \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0}\int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|}\,dr\,dr' \qquad \textbf{(II-30)}$$

La fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction, appelée énergie d'échange-corrélation devient donc :

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - E_H[\rho] \qquad \textbf{(II-31)}$$

On observe que cette nouvelle fonctionnelle d'échange-corrélation [équation (II-31)] contient des informations sur les termes cinétiques du système d'électrons en interaction, que l'on avait négligés en considérant le système fictif d'électrons indépendants.

A partir de la définition de l'énergie d'échange et de corrélation, le théorème d'Hohenberg et Kohn considère que l'énergie de l'état fondamental s'obtient par la minimisation de l'énergie fonctionnelle.

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int \rho(r)\, V_{ext}(r)\, dr \qquad \textbf{(II-32)}$$

Suite à ca, Kohn et Sham fournissent trois équations :

La première est l'équation effective d'une particule, donnée par la solution suivante :

$$(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_{eff}\ )\ \Psi_i = \sum_i \varepsilon_{ij}\Psi_j \qquad \textbf{(II-33)}$$

La seconde équation représente le potentiel effectif dont l'expression est :

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \qquad \textbf{(II-34)}$$

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\int \frac{\rho(r)'}{|r - r'|} dr' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta_\rho(r)} \qquad \textbf{(II-35)}$$

- $V_{XC}(r)$: est le potentiel d'échange et de corrélation.
- La troisième équation représente la densité electronique qui est exprimée en fonction des orbitales Ψ_i :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N} |\Psi_i(r)|^2 \qquad \textbf{(II-36)}$$

Les équations (II-35), (II-36), (II-37) de Kohn et Sham doivent être résolues de façon auto-cohérente. En commençant par une certaine valeur de la densité initiale (ρ_i^{in} **),** nous pouvons obtenir le potentiel $V_{eff}(r)$ **.**On résout l'équation de Kohn Sham (II-36), puis on calcule une nouvelle densité

notée (ρ_i^{out} **)** et on fait le test ; si cette dernière se diffère de (ρ_i^{in} **),** les deux densités (ρ_i^{in} *et* ρ_i^{out} **)** sont alors mixées et une nouvelle densité (ρ_{i+1}^{in} **)** est obtenue comme suit :

$$\rho_{i+1}^{in} = \alpha\rho_i^{out} + (1-\alpha)\rho_i^{in} \qquad \textbf{(II-37)}$$

Ou (i) représente la ($i^{ème}$) interaction et α est un paramètre de mixage. Ceci est répété jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente (satisfaction du critère de convergence), comme indiqué par le schéma de la Figure II.2.

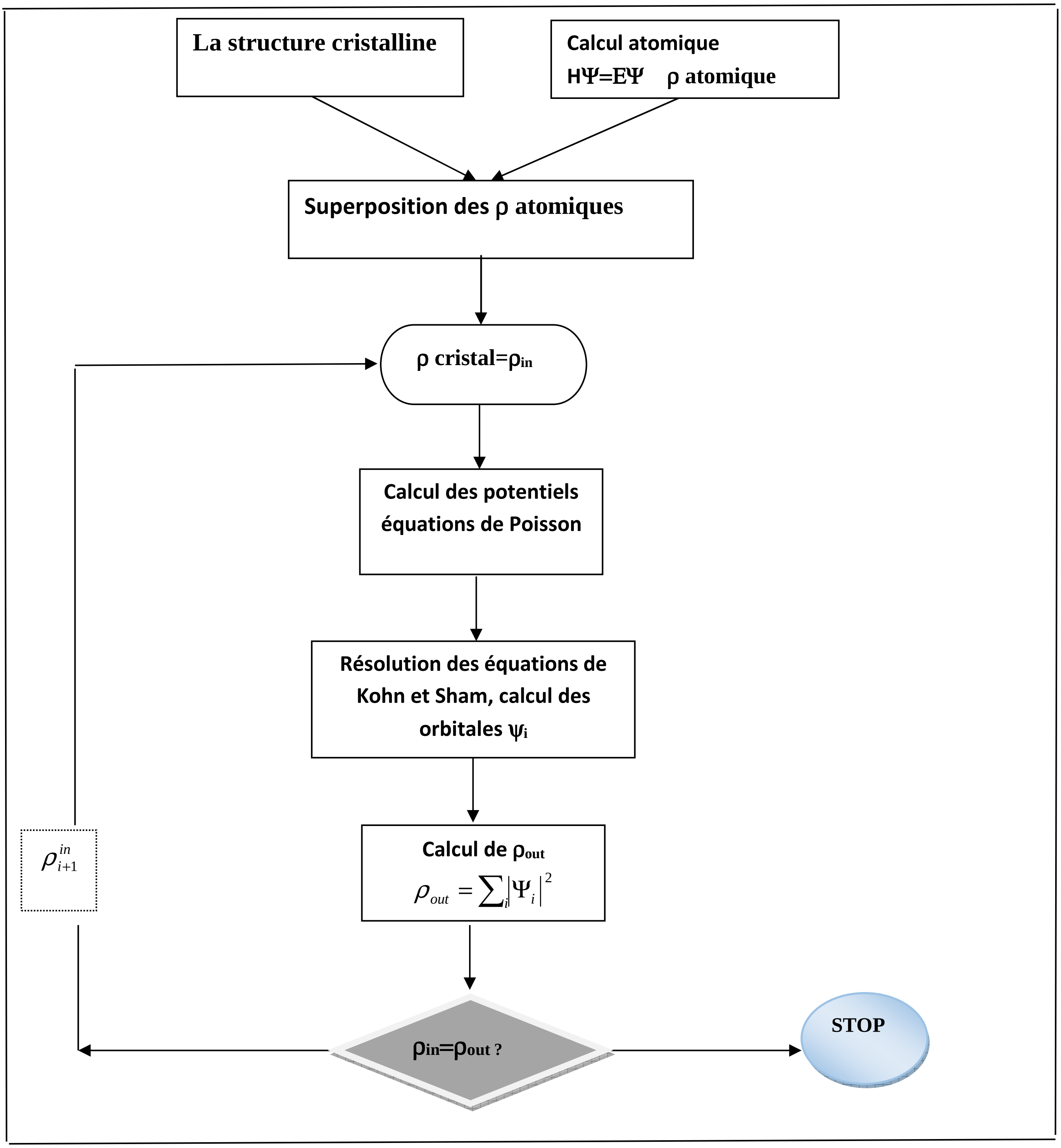


Figure II. 2 **:** Schéma représentant le cycle auto-cohérent de résolution des équations de Kohn Sham.

II.5. 4 La fonctionnelle d'échange et de corrélation

La fonctionnelle d'échange et de corrélation doit tenir compte, en plus du calcul auto-cohérente, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel.

Au cours des dernières années, différentes approximations de cette énergie d'échange et de corrélation ont été développées pour estimer ce terme incontournable dans la résolution des équations de Kohn et Scham. Dans la suite, nous allons présenter les plus importantes d'entre elles.

II.6. Approximation utilisées en DFT

II.6.1 L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (connue sur le nom de LDA) repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de la densité $\rho(r)$ en supposant un système non homogène comme étant localement homogène. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manier suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r)\, \varepsilon_{XC}[\rho(r)] d^3r \qquad \textbf{(II-38)}$$

Où $E_{XC}^{LDA}[\rho]$ est l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électron uniforme. C'est la somme de deux énergies : l'énergie de corrélation $\varepsilon_{C}^{LDA}[\rho(r)]$, qui peut être calculée avec plusieurs paramétrisations proposées, et l'énergie d'échange $\varepsilon_{X}^{LDA}[\rho(r)]$ qui peut être calculée par la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac [14].

Le potentiel d'échange et de corrélation dans l'approximation LDA est donné par :

$$V_{XC}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \qquad \textbf{(II-39)}$$

Pour cette approximation, l'énergie d'échange et corrélation dépend seulement de la densité électronique locale et la qualité de résultats du calcul dépend de son uniformité.

Pour un système polarisé en spins, la densité de charge est décomposée en deux termes :

$$\rho(r) = \rho_{\uparrow}(r) + \rho_{\downarrow}(r) \qquad \textbf{(II-40)}$$

Dans ce cas, le théorème *d'Hohenberg-Kohn*, pour l'état fondamental, est basé sur une fonctionnelle de deux densités de spin exprimée, comme suit :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] = \int \rho(r)\, \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)]\, d^3r \qquad \textbf{(II-41)}$$

II.6.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

C'est une version améliorée de l'approximation (LDA) dans le traitement de l'énergie d'échange corrélation. Elle consiste à rendre l'énergie du système dépendante non seulement de la densité électronique locale mais aussi de son gradient. Cette amélioration est connue sous le nom de l'approximation du Gradient Généralisée (*Generalized Gradient Approximation*). Dans cette version, la fonctionnelle $E_{XC}^{GGA}[\rho(r)]$ prend en compte le caractère non uniforme du gaz d'électrons et s'écrit alors sous la forme suivante :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r)\, \varepsilon_{XC}^{GGA}[\rho(r), \nabla\rho(r)]\, d^3r \qquad \textbf{(II-42)}$$

Ou $\varepsilon_{XC}^{GGA}[\rho(r), \nabla\rho(r)]$ est l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons dans l'interaction mutuelle d'une densité non uniforme.

L'approximation GGA a fait ses preuves dans de très nombreux cas, c'est une méthode qui fournit de meilleurs résultats que la LDA, notamment pour les systèmes magnétiques [1].

Pour un système à spins polarisés, elle prend la forme suivante :

$$E_{XC}^{GGA}\left[\rho_{\uparrow}(r),\rho_{\downarrow}(r)\right]=\int \rho(r)\,\varepsilon_{XC}^{GGA}\left[\rho_{\uparrow}(r),\rho_{\downarrow}(r),\nabla\rho_{\uparrow}(r),\nabla\rho_{\downarrow}(r)\right]d^{3}r \qquad \textbf{(II-43)}$$

Il existe différentes formes de l'approche (GGA), on cite celles de Perdew et al [15,16]. Notons que les versions les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang [17] et de Perdew [18].

II.6.3 Approche mBJ (modified Becke Johnson)

Il est connu que les approximations LDA et GGA réduisent considérablement la bande interdite des semi-conducteurs. Pour y remédier d'autres méthodes sont utilisées pour obtenir des résultats plus appropriés, compatibles avec ceux fournis par les études expérimentales. Ces méthodes sont telles que les fonctionnelles hybrides et la méthode GW [11]. Afin d'améliorer la qualité des résultats de calculs, les deux chercheurs *Boeck et Johnson* [19], ont utilisé en 2006 une nouvelle combinaison de leurs propres potentiels d'échange, comme indiqué par BJ, au potentiel de corrélation de l'approximation (LDA), ce qui a permis de faire émerger une nouvelle approche connue sous le nom de BJLDA. En 2007, d'innombrables matériaux ont été étudiés avec l'approche BJLDA [20]. Malheureusement, les résultats obtenus n'ont pas été très convaincants ; ils étaient loin de la réalité surtout concernant la valeur du gap énergétique. Cette approche a été reprise par Tran et Blaha qui ont procédé au changement du potentiel d'échange corrélation BJ dans le but d'améliorer les résultats ; leur approche est connue par le nom mBJ (modified Becke Johnson), et qui est généralement défini par TB, c'est –à-dire Tran Blaha. On obtient une amélioration significative des énergies de gap (bande interdite) après l'utilisation de cette approximation mBJLDA. Pour plus d'informations, quelques résultats sont présentés sur la Figure II.3 [21].

Le potentiel de la mBJLDA est représenté par la formule suivante [22] :

$$V_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = c\,V_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c-2)\,\frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{5}{12}}\sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \qquad \textbf{(II-44)}$$

Ou :

$V_{x,\sigma}^{BR}(r)$: désigne le potentiel de Becker-Roussel (BR) [23] ce qui représente la modélisation du potentiel coulombien créé par les trous d'échange.

$\rho_{\sigma}(r)$: La densité électronique dépendante de spin.

$t_{\sigma}(r)$: La densité de l'énergie cinétique.

Le paramètre c de l'équation II-44 est donné par l'équation (II-45) ci-dessous**:**

$$c = \alpha + \left(\beta \frac{1}{V_{cell}} \int \frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho(r)}\, d^{3}r\right)^{\frac{1}{2}} \qquad \textbf{(II-45)}$$

Les coefficients α et β sont deux paramètres ajustables (par défaut, $\alpha = -0.012$ et $\beta = 1.023\ Bohr^{\frac{1}{2}}$), alors que V_{cell} désigne le volume de la cellule unitaire.

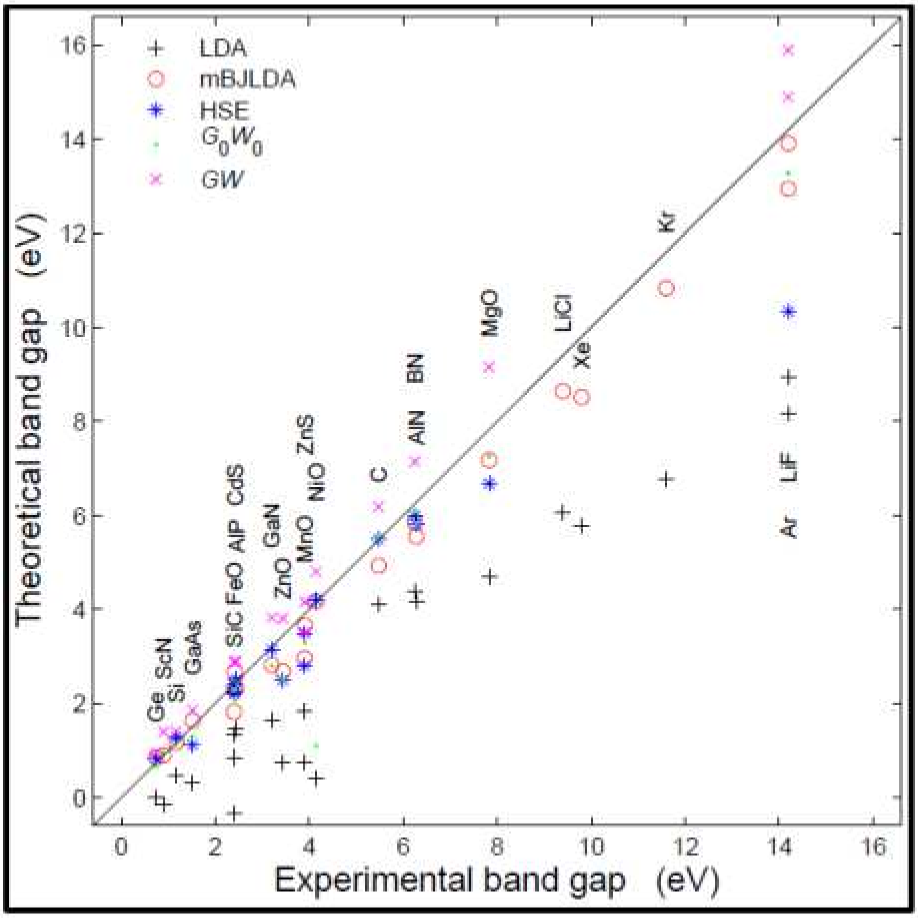


Figure II .3 : Résultats des tests réalisés par la méthode Tran et Blaha [21] de différentes manières.

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW

Introduction

Il existe différentes méthodes de résolution des équations de la DFT. Cette méthode différente par la forme du potentiel utilisé et par la base des fonctions d'onde prise en considération. Il est important que les fonctions d'onde soient développées avec un nombre minimal de coefficients sans que cela n'affecte la précision des calculs. En 1937, Slater [24] a développé la méthode des ondes planes augmentées (APW). Après plusieurs modifications faites par Anderson [25], cette méthode est devenue la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) que nous avons utilisée pour résoudre l'équation de Schrödinger à un seul électron. La méthode (FP-LAPW) [22] est l'une des méthodes les plus précises dans laquelle aucune hypothèse de forme particulière n'est faite sur le potentiel.

Dans cette section, avant de décrire la méthode (FP-LAPW), nous allons présenter les différents aspects de la méthode APW.

II.7. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

L'application du principe d'une base d'ondes planes associée à un pseudo-potentiel, précédemment mise au point, est une méthode efficace. Néanmoins, elle peut être insuffisante par rapport à l'application de la description des informations contenues dans la région proche des noyaux (par exemple, les excitations des états du cœur). Dans ces conditions, l'utilisation d'une nouvelle base efficace et non biaisée est donc inévitable. La première alternative est la base de données APW (augmentation des ondes planes) proposée par Slater en 1937 [24] où les ondes sont considérées comme des fonctions essentielles dans la solution des équations électroniques de *Kohn-Sham* basées sur la DFT.

La méthode APW est basée sur une estimation du potentiel cristallin par Muffin-Tin (MT). Dans cette méthode, les électrons qui sont loin du noyau sont considérés comme libres et peuvent donc être décrits par des ondes planes ; tandis que ceux qui sont proches de noyau sont considérés comme des électrons liés.

Selon le principe de cette méthode, l'espace est partagé en deux régions (voir la Figure II.4).

Région du cœur

Cette région est occupée par des sphères atomiques (S) de rayon r_α qui ne se superposent pas, nommées sphères Muffin-Tin (sphères MT) et dans lesquelles le potentiel est de symétrie sphérique, c'est-à-dire V= V(r) et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales.

Région interstitielle

Cette région correspond à l'espace non occupé par les sphères Muffin-Tin et dans lequel les fonctions d'ondes sont planes et le potentiel est constant (V=Cst).

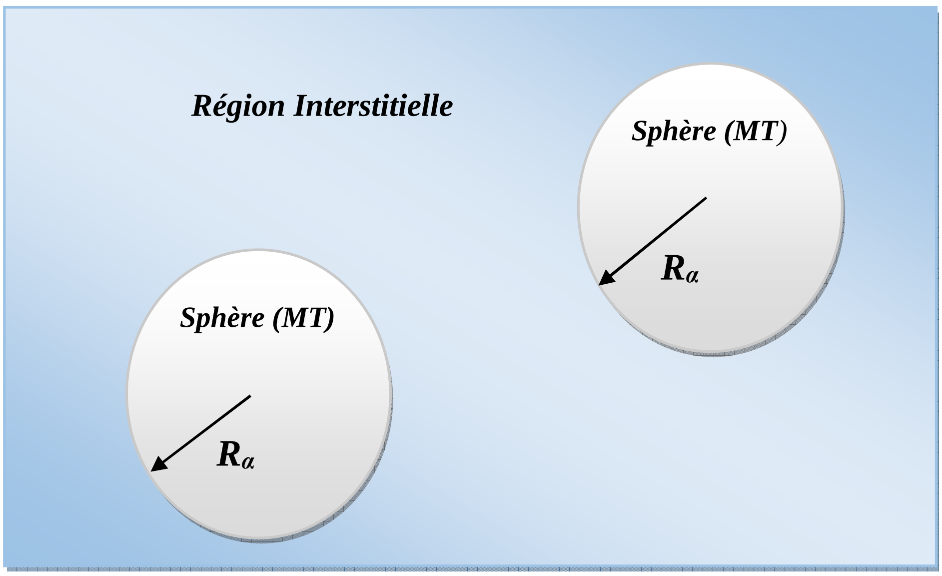


Figure II. 4 : Division d'une cellule unité en une région des sphères (MT) et une région interstitielle.

Dans ce cas, le potentiel est déterminé comme suit :

$$V(r)\begin{cases} V = V(r) & Si \quad r \rangle R_\alpha \\ V = Cst & Si \quad r \langle R_\alpha \end{cases} \qquad \textbf{(II-46)}$$

Où : V(r) est le potentiel Muffin-Tin (MT) et Rα est le rayon de la sphère Muffin-Tin

Ainsi, la fonction d'onde $\Psi(r)$ est de la forme suivante :

$$\Psi(r)\begin{cases} \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}}\sum_{G} C_G \, e^{i(G+K)r} & Si \;\; r\rangle R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm}\, U_l(r)\, Y_{lm}(r) & Si \;\; r\langle R_\alpha \end{cases} \qquad \textbf{(II-47)}$$

Où :

Ω : représente le volume de la maille primitive.

R_α : représente le rayon de la sphère (MT).

$C_G \; et \; A_{lm}$: sont les coefficients de développement.

$Y_{lm}(r)$: Les harmoniques sphériques

$G \; et \; K$: Le vecteur de réseau réciproque et le vecteur d'onde dans la zone irréductible respectivement.

$U_{lm}(r)$: La solution radiale de l'équation de Schrödinger qui s'écrit sous la forme suivante [26] :

$$\left\{-\frac{d^2}{dr^2}+\frac{l(l+1)}{r^2}+V(r)-E_l\right\} rU_l(r, E_l)=0 \qquad \textbf{(II-48)}$$

Les fonctions radiales indiquées ci-dessus (équation (II-48)), sont orthogonales à n'importe quel état de l'Hamiltonien sauf aux limites des sphères comme le montre l'équation suivante :

$$(E_2-E_1)r\, U_1 U_2 = U_2\frac{d^2 rU_1}{dr^2} - U_1\frac{d^2 rU_2}{dr^2} \qquad \textbf{(II-49)}$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2. Le recouvrement est construit en utilisant l'équation (II-49) et en l'intégrant par parties.

Selon Slater, le choix particulier de ces fonctions est justifié par le fait que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger, quand le potentiel est constant ; tandis que les fonctions radiales constituent la solution dans le cas du potentiel sphérique. Cette approche s'adapte mieux pour le cas des matériaux cubiques à faces centrées (cfc), et de moins en moins pour les matériaux de basse symétrie **[24].**

Afin d'éviter la discontinuité de la fonction $\Psi(r)$ à la surface de la sphère Muffin-Tin, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes correspondant aux régions interstitielles. Les calculs algébriques **[26]** donnent le résultat suivant :

$$A_{lm} = \frac{1\pi\, i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G\, j_l(|K+G|R_\alpha) Y^*_{lm}(K+G) \qquad \textbf{(II-50)}$$

Avec :

R_α : Représente le rayon de la sphère dont l'origine est confondu avec le centre de la sphère.

De cette manière l'expression des coefficients A_{lm} est définie à partir des formes des d'ondes planes C_G et par les données énergétiques E_l qui sont variables dans la méthode APW. Les fonctions individuelles, qui sont représentées par G, et qui consistent en des ondes planes dans la région interstitielles et en des fonctions radiales à l'intérieur des sphères sont appelées ondes planes augmentées (APW).

II.8. Les inconvénients de la méthode APW

La méthode APW présente quelques complications liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparait dans l'équation (II-50). En fait, suivant la valeur du paramètre E_l, la valeur de $U_l(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère (MT), entrainant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde planes. Pour pallier à ce problème, une autre mesure a été prise en compte par *Koelling* [27] et par Andersen [25] .La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\Psi(r)$ à l'intérieur de la sphère MT par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(R_\alpha)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\mathring{U}_l(R_\alpha)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

II.9. Principe de la méthode (FP-LAPW)

Selon la méthode FP-LAPW [29], les fonctions de base dans les sphères Muffin-Tin sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)\,Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\mathring{U}_l(r)\,Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l et $\mathring{U}_l(r)$ doivent remplir les conditions suivantes :

$$\left\{-\frac{d^2}{dr^2}+\frac{l(l+1)}{r^2}+V(r)-E_l\right\}r\mathring{U}_l(r)=rU_l(r) \qquad \textbf{(II-51)}$$

$$\mathring{U}_l=\frac{\delta U_l}{\delta E_l} \qquad \textbf{(II-52)}$$

Nous avons donc :

$$\Psi(r)\begin{cases} \dfrac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}}\sum_{G} C_G \; e^{i(G+K)r} & Si \;\; r\rangle R_\alpha \\ \sum_{lm}\left[A_{lm}\, U_l(r) + B_{lm}\, \overset{\circ}{U_l}(r)\right] Y_{ml}(r) & Si \;\; r\langle R_\alpha \end{cases} \qquad \textbf{(II-53)}$$

Où : G et K sont des vecteurs d'ondes de l'espace réciproque.

Dans la région interstitielle, les fonctions de base sont des ondes planes comme dans la méthode APW, tandis que dans les sphères (MT), les fonctions de base dépendent non seulement de U_1 mais aussi de U_1^*. Il est donc bien évident de constater que la méthode LAPW offre une plus grande flexibilité que la méthode APW, où les coefficients B_{lm} sont de même nature que les coefficients A_{lm} dans les sphères Muffin-Tin.

En effet, si E_l diffère peu de l'énergie de bande E, une combinaison linéaire reproduira la fonction radiale mieux que les fonctions APWs. Par conséquent, la fonction E_l peut être développée en fonction de sa dérivée U_1^* et de l'énergie E_l.

$$U_l(E,r) = U(E_l,r) + (E-E_l)\overset{*}{U}_l(E,r) + 0\left((E-E_l)^2\right) \qquad \textbf{(II-54)}$$

Où : $0\left((E-E_l)^2\right)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

Il convient de noter que, par rapport à la méthode APW, les erreurs sur les fonctions d'ondes et sur l'énergie de la bande sont respectivement de l'ordre de $(E-E_l)^2$ et $(E-E_l)^4$.

En général, si U_l est nulle à la surface de la sphère, sa dérivée U_1^* sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère (MT) n'est plus posé dans la méthode LAPW.

II.10. Amélioration de la méthode (FP-LAPW)

Les électrons du cœur, pleinement présents dans les sphères MT, sont nommés états de cœur ; les autres électrons sont les électrons de valence qui se trouvent en dehors de la sphère MT et sont considérés comme libres. Toutefois, pour certains éléments, les électrons ne peuvent pas être clairement distingués : ils ne sont présents ni dans les états de cœur ni dans les états de valence, et on parle ici de cas semi-cœur qui sont caractérisés par le fait qu'ils ont le même nombre quantique angulaire l. Dans ces conditions, il est difficile d'utiliser l'énergie E_l pour identifier les cas de même valeur. Le problème est résolu en introduisant des orbites locales nommées LO (locales orbites) [11].

II.10.1 La Méthode (LAPW+LO)

L'objectif du développement de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées plus orbitales locales, noté (LAPW+LO) est de modifier les orbites de sa base de manière à empêcher l'utilisation de toutes les fenêtres, par le recours à un troisième ensemble de fonctions de base. Il est principalement prévu de traiter toutes les bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [28] a introduit une « LO » sous forme d'un ensemble linéaire de deux fonctions radiales, fonctions de deux énergies différentes et de leurs dérivées :

$$\Psi(r) = \begin{cases} 0 & r\rangle R_\alpha \\ \left[A_{lm} U_l(r, E_{l,1}) + B_{lm} U_l^*(r, E_{l,1}) + C_{lm} U_l(r, E_{l,2})\right] Y_{lm}(r) & r\langle R_\alpha \end{cases} \qquad \textbf{(II-55)}$$

C_{lm} : sont des coefficients de même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm}

Dans le but de fournir une bonne description des états du semi-cœur, l'orbitale locale d'un atome donné est connue pour chaque valeur de l et pour chaque valeur de m. Ces orbitales locales sont alors ajoutées à la base LAPW.

II.10.2 La Méthode (APW+LO)

La combinaison des avantages des deux méthodes précédentes a été faite par Sjosted. Nordstrom et Singh [29], donne lieu à la naissance de la méthode « APW+LO » qui utilise une base indépendante de l'énergie, comme la méthode APW+LO, avec la même taille que la base utilisée dans la méthode APW. Dernièrement Sjosted et al [30] ont proposé la méthode APW+LO avec une base indépendante de l'énergie. Cette méthode combine les avantages les deux méthodes APW et LAPW+LO. La base APW+LO contient des deux types de fonction d'onde : celui de la méthode APW avec un ensemble d'énergie E_l fixées et qui sont définis comme suit :

$$\Psi(r)\begin{cases} \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}}\sum_{G} C_G\, e^{i(G+K)r} & Si\ \ r\rangle R_\alpha \\ \sum_{lm}\left[A_{lm}\,U_l(r)+B_{lm}\,\overset{\circ}{U}_l(r)\right]Y_{ml}(r) & Si\ \ r\langle R_\alpha \end{cases} \qquad \textbf{(II-56)}$$

L'utilisation de la base d'énergie fixe ne fournit pas une bonne description des fonctions spécifiques. Ensuite nous ajoutons un deuxième type de fonctions nommées orbitale locale (lo), qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales et qui sont définies comme suit :

$$\Psi(r)=\begin{cases} 0 & r\rangle R_\alpha \\ \sum_{lm}\left[A_{lm}\,U_l(r,E_{l,1})+B_{lm}\,U_l^{*}(r,E_{l,1})\right]Y_{lm}(r) & r\langle R_\alpha \end{cases} \qquad \textbf{(II-57)}$$

Les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont déterminés par normalisation et en considérant que l'orbital locale possède la valeur zéro à la limite de la sphère MT (mais sa dérivée est non nulle).

Cette base donne des résultats aussi satisfaisants que ceux de la méthode LAPW+LO.

II.11. Code Wien2k

Le Code *Wien2k* [22], est un programme qui permet de calculer les propriétés des solides et il est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et sur la méthode (Full Potential-LAPW). Il a été développé par *P.Blaha et al* [22] de l'institut de chimie des matériaux de l'université de Vienne (Autriche). Ce code a été partagé pour la première fois en 1990. Il existe sous plusieurs versions : WIEN93, WIEN97, Wien2k.

Dans cette partie, nous présenterons les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent (Figure II .5) et qui sont les suivants :

NN : C'est un programme qui aide à donner les distances entre les plus proches voisins, il permet donc de déterminer le rayon atomique de la sphère (MT).

LSTART : Ce programme génère la densité atomique et détermine la manière dont différentes orbites atomiques sont exploitées dans le calcul de la structure de bande. Par exemple, les états du cœur avec ou sans orbites locales « lo » qui servent à générer le potentiel atomique tronqué au rayon muffin-tin.

SYMMETRY : Ce programme génère les opérations de symétrie du groupe spatial, il détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, produit l'exposition pour les harmoniques des réseaux, et détermine aussi les matrices de rotation locale.

KGEN : C'est un programme qui génère une maille K dans la zone de Brillouin.

DSTART : C'est un program.me qui génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

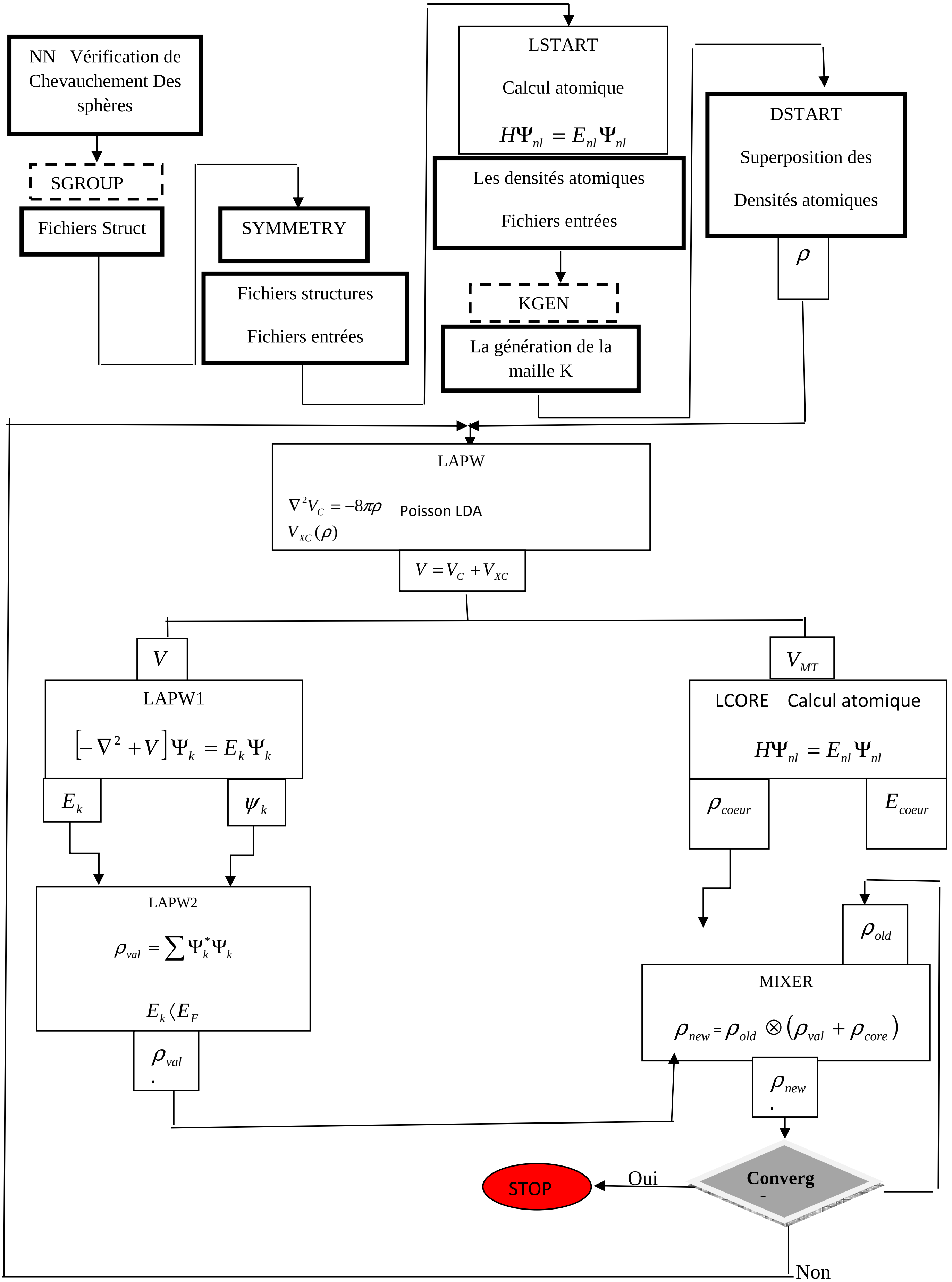


Figure II .5 : Représentation du cycle utilisé par l’organigramme du code WIEN2K [22]

Ensuite, un cycle d'auto-cohérence est initialisé est répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Le présent cycle est consacré au calcul de (SCF), qui est composé de cinq programmes indépendants (Figure II.6 [31]), et qui sont les suivants :

(1) LAPW0 : Génère le potentiel à partir de la densité.

(2) LAPW1 : Calcul les valeurs et les vecteurs propres.

(3) LAPW2 : Calcul les densités de valence.

(4) LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

(5) MIXER : Mélange les densités d'entrée et de sortie, et vérifie le critère de convergence.

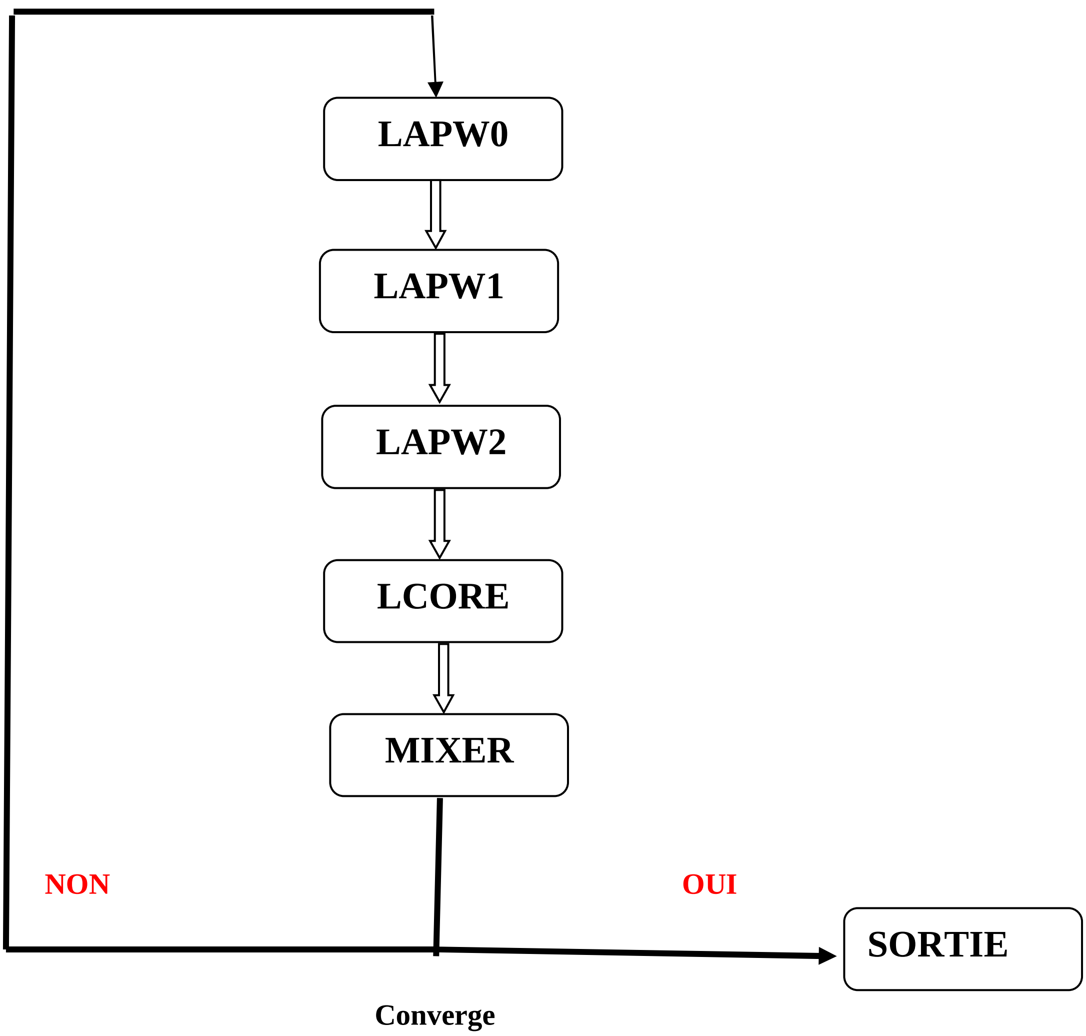


Figure II .6 : Le schéma du cycle SCF du code WIEN2K [31].

Références de Chapitre II :

- [1]Ch. Bourouis, A. Meddour, J. Magn. Magn. Mater, 324 1040-1045 (2012).
- [2] M. Born and J. R. Oppenheimer, Ann. Phys.87 457 (1927).
- [3] H. A. Bethe, R. Jackiw, Inc NY-Amsterdam (1964).
- [4] J. C. Slater, Phys. Rev. 81 385 (1951).
- [5] J. L. Basdevant, Mécanique Quantique, edition ellipse, Paris (1986).
- [6] M. Lannoo, J. Phys. 44 1355(1983).
- [7] V. A. Fock, Z. Phys. 15 126 (1930).
- [8] V. Fock, Z. Phys. 61 126 (1930); 62 795 (1930).
- [9] J. C. Slater, Phys. Rev. 34 1293 (1929); 38 1109 (1931).
- [10] E. P. Wigner, Trans.Faraday Soc, 34 678 (1938).
- [11] M. H. Gous, A. Meddour, Ch. Bourouis, J. Magn. Magn. Mater. 422 271-279 (2017).
- [12] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 B864 (1964).

  [13] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. 140 1133-1138 (1965).
- [14] R. G. Parr, and W. Yang, Oxford University Press, New York, Oxford, Int. J. Quantum. Chem. 47 101-101 (1989).
- [15] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B. 45, 13244 (1992).
- [16] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 3865 (1996).
- [17] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B. 33 8822 (1986).
- [18] J. P. Perdew, Academie Verlag, Berlin 11 (1991).
- [19] A. D. Becke, E. R. Johnson, J. Chem. Phys. 124 014104 (2006).
- [20] F. Tran, P. Blaha, K. Schwarz, J.Phys. Condens. Matter. 19 196208 (2007).
- [21] F. Tran, P. Blaha, Phys.Rev. Letter. 102 226401 (2009).
- [22] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka. Luitz, WIEN2K: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties User's Guide, WIEN2K 14.2 (2014).

- [23] A. D. Becke, M. R. Roussel, Phys. Rev. A. 39 (8), 3761(1989).
- [24] J. C. Slater, Phys. Rev. 51 846 (1937).
- [25] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12 3060 (1975).
- [26] M. B. Kanoun, Thèse de doctorat. First –Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AIN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AIN: Mn and GaN: Mn systems, Université de Telmcen (2004).
- [27] D. D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F. 5 2041 (1975).
- [28] D. J.Singh. Plane waves, pseudo potentials and the LAPW method, Kluwer Academie Publishers, Boston (1994).
- [29] D. Singh, Phys. Rev. B. 43, 6388 (1991).
- [30] E. Sjostedt, L. Nordstrom, D.J.Singh, Solid. State. Commun. 114 15-20 (2000).
- [31] S. Gao, Comput. Phys. Commun. 153 190-198 (2003).

Chapitre III

Propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés $Ca_{1-x}Cr_xS$ (x = 0, 0.25, 0.50, 0.75).

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de calculs relatifs à la stabilité structurale et aux propriétés électroniques et magnétiques des composés $Ca_{1-x}Cr_xS$ (x = 0.25, 0.50, et 0.75). L'étude prend en compte les phases magnétiques, ferromagnétiques (FM), antiferromagnétique (AFM) et paramagnétique (PM). Les calculs ont été menées en se basant sur l'approximation GGA-PBE [1], associée à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [2].

Du fait de l'intérêt technologique de la structure (NaCl) (B1), la première partie dans ce chapitre aura pour objectif la détermination de la phase magnétique la plus stable. La suite portera sur l'étude de la variation des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés $Ca_{1-x}Cr_xS$ dans la phase magnétique la plus stable en fonction de la concentration du dopant Cr.

III.2. Méthode et détails de calculs

Nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur sulfure du calcium (CaS) du groupe II-VI dans la phase (B1) (NaCl) (groupe spatial $Fm\overline{3}m$ n° 225) dopé au chrome (Cr). Les composé que nous avons sélectionnés sont $Ca_{1-x}Cr_xS$ *avec* x= 0.25, 0.50, 0.75. Les calculs sont effectués à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel maximal avec orbitales locales (FP-LAPW+lo) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, polarisée en spin (SP-DFT) [2] telle qu'elle est exécutée dans le code WIEN2K [3]. Pour l'interaction d'échange et corrélation (XC), nous avons appliqué l'approximation du gradient généralisée proposée par Perdew-Burk-Ernzerhof (GGA-PBE) [1] pour calculer les paramètres de l'état fondamental. Cependant, pour les propriétés électroniques et magnétiques, nous utilisons l'approche Back-Johonson modifiée (mBJ) [4] associée à l'approximation de la densité de spin local (LDA), car elle est plus appropriée pour la description des propriétés électroniques des semi-conducteurs que l'approximation (GGA-PBE). Cette approche est relativement meilleure pour le calcul du gap énergétique des semi-conducteurs sp [5-8].

Le CaS est un semi-conducteur important dans le groupe II-VI, il est caractérisé par une large bande interdite indirecte [9 ,10]. Le chrome est utilisé comme impureté injectée dans le composé binaire

CaS cristallisant dans la phase NaCl (B1) avec le groupe spatial $Fm\bar{3}m$ n° 225, où les atomes de Ca et S se trouvent dans les positions respectives : (0, 0, 0) et (1/2,1/2,1/2).

Pour modéliser le système (CaS dopé au Cr), nous avons préparé une super-cellule cubique (1x1x1) de huit atomes, ensuite nous avons remplacé un, deux et trois atomes de Ca par le chrome pour obtenir respectivement des composés avec les concentrations de 25% ,50%, et 75% comme indiqué dans la Figure III.1. Pour x = 0.25 et x = 0.75, la structure cristalline est cubique avec le groupe spatial No.221, tandis que pour x= 0.50, le cristal présente une structure tétragonale avec le groupe spatial P4/mmm No.123.

En outre, nous utilisons des ondes planes avec une coupure de Kmax= 8,0/RMT, où (RMT) est le plus petit de tous les rayons de la sphère atomique, et Kmax est la valeur maximale du vecteur d'onde du réseau réciproque. Dans les sphères atomiques la valeur maximale de l est lmax=10, tandis que l'extension de la densité de charge a été prise à Gmax=14 $(a.u)^{-1}$.

Les états de valence utilisés dans nos calculs sont : Ca : [Ar]. $4s^2$, S : [Ne].$3s^2$ $3p^4$, Cr : [Ar].$3d^5$ $4s^1$. Les rayons des sphères muffin-tin (MT) sont : R=2.5 a.u, pour les atomes Ca et Cr et R=2.35 a.u. pour S.

Un maillage de Monkhorst-Pack [11,12] de 10x10x10 a été mis en œuvre pour l'échantillonnage de l'intégration de la zone de Brillouin. Enfin, les critères de convergence pour l'énergie totale et la densité de charge sont fixés à des valeurs inférieures à 10^{-4} Ry et 10^{-4} e respectivement.

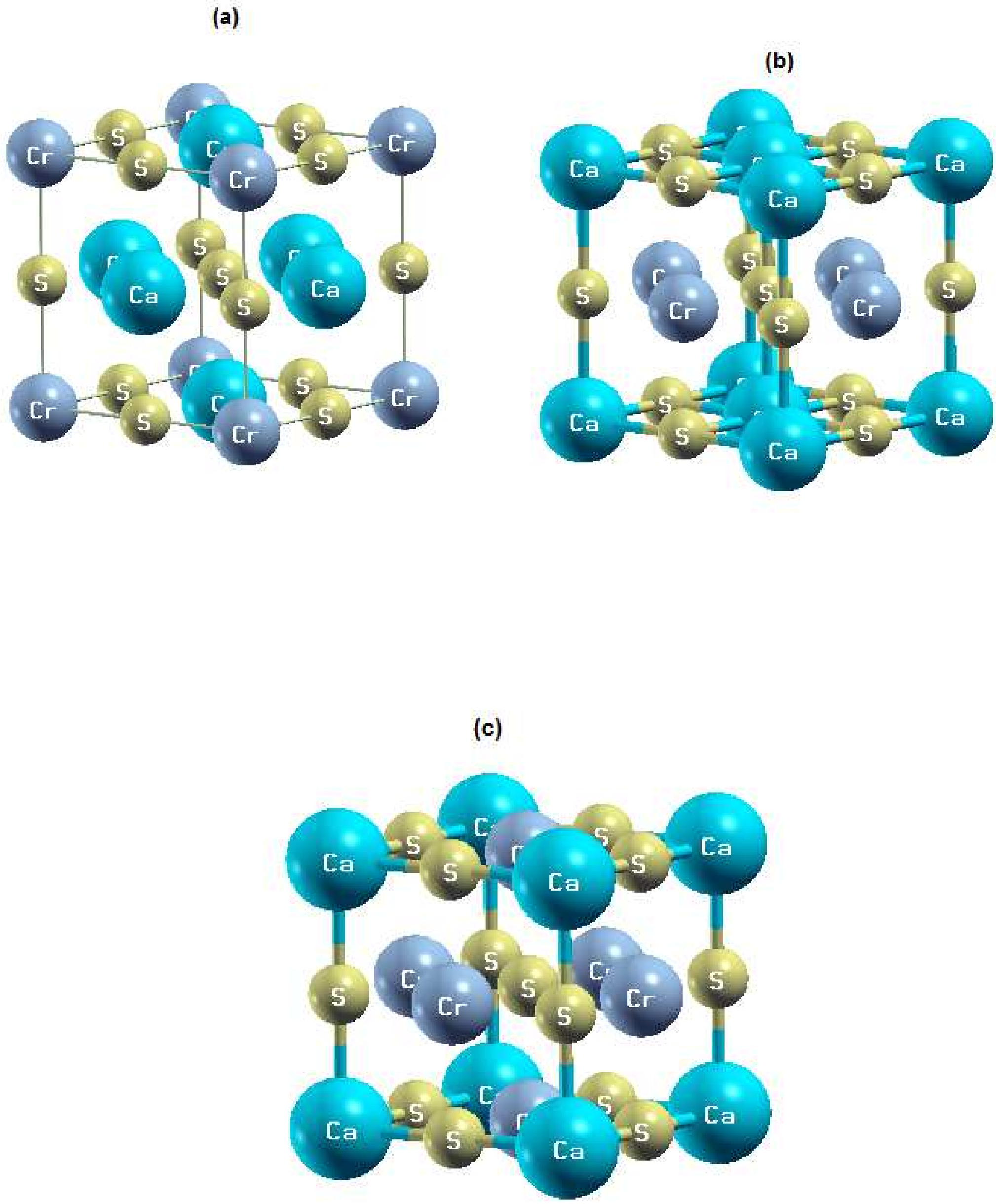


Figure III.1 : Structures cristallines des composés ternaires : (a) $Ca_{0.75}Cr_{0.25}S$, (b) $Ca_{0.50}Cr_{0.50}S$, (c) $Ca_{0.25}Cr_{0.75}S$.

III.3. Propriétés structurales

Sur les Figures III.2, III.3, III.4 et Figures III.5, III.6, III.7, sont tracées les courbes représentant l'énergie totale des composés en fonction du volume. Afin de trouver la phase la plus stable parmi les phases ferromagnétiques (FM) et antiferromagnétiques (AFM) et entre les phases ferromagnétiques (FM) et paramagnétiques (PM), une optimisation structurale est effectuée dans les deux phases ; nous traçons ensuite la variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de réseau pour chaque composé ternaire dans les deux phases.

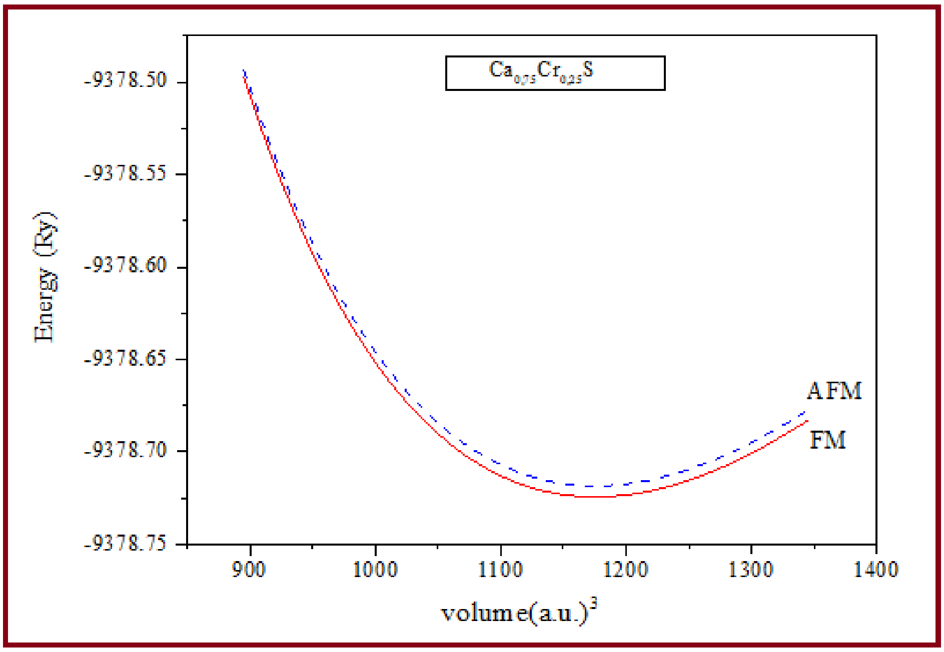


Figure III.2 **:** Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé $Ca_{0.75}Cr_{0.25}S$ dans la phase (RS) en considérant les états AFM et FM.

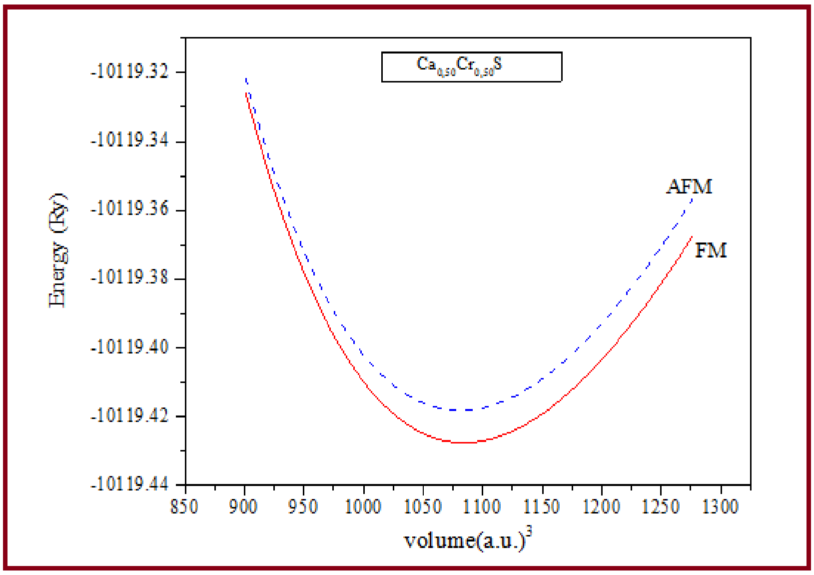


Figure III.3 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé $Ca_{0.50}Cr_{0.50}S$ dans la phase (RS) en considérant les états AFM et FM.

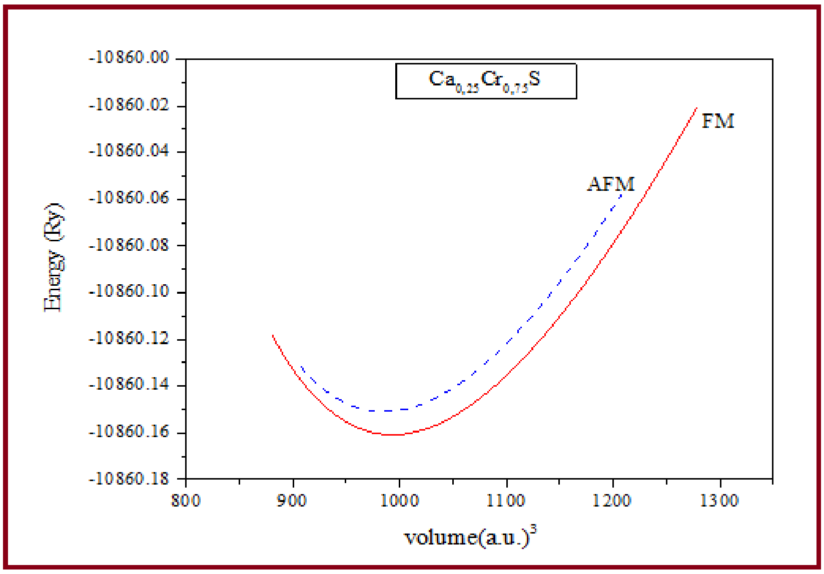


Figure III.5 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé $Ca_{0.75}Cr_{0.25}S$ dans la phase (RS) en considérant les états PM et FM.

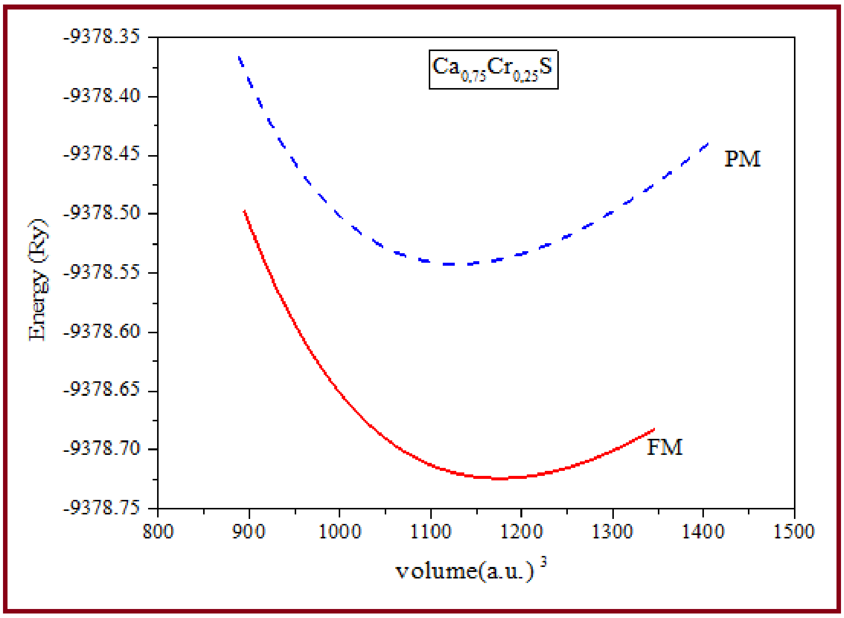


Figure III.5 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé $Ca_{0.75}Cr_{0.25}S$ dans la phase (RS) en considérant les états PM et FM.

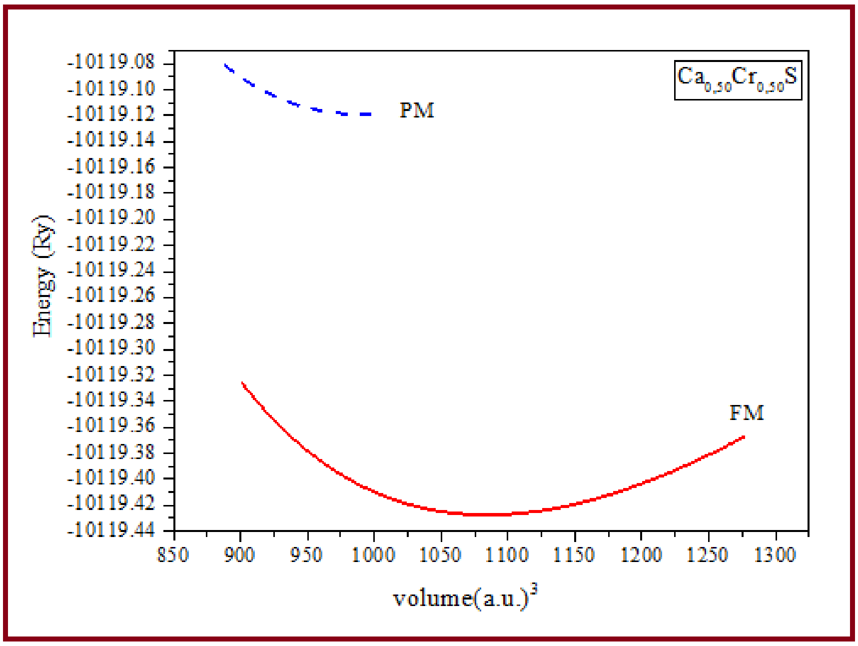


Figure III.6 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé $Ca_{0.50}Cr_{0.50}S$ dans la phase (RS) en considérant les états PM et FM.

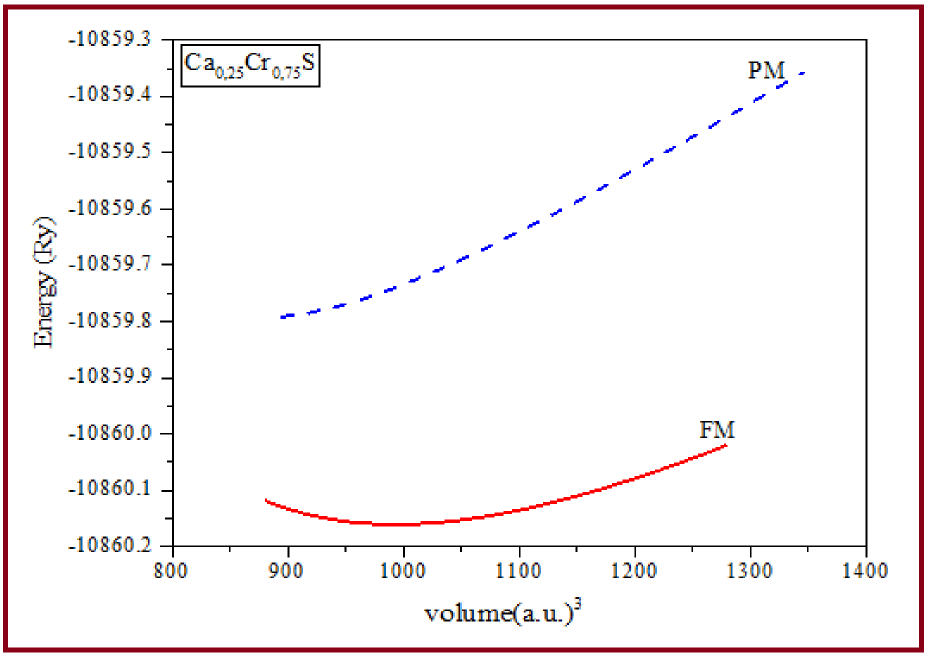


Figure III.7 **:** Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé $Ca_{0.25}Cr_{0.75}S$ dans la phase (RS) en considérant les états PM et FM.

L'analyse des courbes relatives aux Figures III.2, III.3, III.4 et aux Figures III.5, III.6, III.7 montre, pour chaque composé, que l'énergie totale de la phase ferromagnétique (FM) est inférieure à celles des deux phases paramagnétiques (PM) et antiferromagnétiques (AFM). Pour Les trois composés (x = 0.25, 0.50, 0.75), les écarts en terme d'énergie totale entre les états (AFM) et (FM) sont respectivement estimés à : 0.0059, 0.0093 et 0.009 eV. Pour les mêmes composés ces mêmes écarts calculés cette fois-ci entre les états (PM) et FM sont égaux à 0.1820, 0.3087 et 0.3623 eV. Ces résultats indiquant que l'état (FM) est le plus stable, par rapport aux deux autres états (PM) et (AFM).

Après avoir déterminé la phase la plus stable des composés ternaires $Ca_{1-x}Cr_xS$ (x= 0.25 ,0.50 et 0.75), on passe au calcul de leurs propriétés structurales de l'état fondamental à l'équilibre, tels

que le paramètre du réseau a_0, le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B_0' ; rappelons que les calculs sont effectués dans la phase (RS) ferromagnétique.

Nous avons effectué un cycle auto-cohérent de l'énergie totale pour plusieurs paramètres du réseau « a » au voisinage de la valeur du paramètre expérimental a_{exp} (5.689 $\mathring{A}$) [11], ensuite nous avons interpolé ces valeurs à l'aide de l'équation de Murnaghan [13] :

$$E(V) = E_0 + \left[\frac{B_0 V}{B_0^{'}\left(B_0^{'} - 1\right)}\right] \times \left[B_0^{'}\left(1 - \frac{V_0}{V}\right) + \left(\frac{V_0}{V}\right)^{B_0^{'}} - 1\right] \qquad \textbf{(III-1)}$$

E0 et V_0 sont respectivement l'énergie et le volume à l'équilibre, B_0 et B_0' sont respectivement le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression. Le module de compressibilité, qui mesure la résistance du matériau vis à vis d'un changement de son volume, est évalué au minimum de la courbe E (V) par la relation :

$$B = V \frac{\delta^2 E}{\delta V^2} \qquad \textbf{(III-2)}$$

Le Tableau III.1 contient les résultats de calculs réalisés avec l'approximation PBE-GGA ainsi que d'autres résultats théoriques et expérimentaux relevés de la littérature. Dans notre cas, en ce qui concerne le binaire CaS, la valeur de la constante de réseau (a_0) calculée est surestimée de 0.3 % par rapport au résultat empirique [11], mais elle demeure comparable à d'autres valeurs théoriques [12].

D'autre part, la tendance décroissante de la constante de réseau due à la différence entre les rayons atomiques des deux cations ($r_{Cr2+} < r_{Ca+}$), fait, diminue le volume de la cellule unitaire conduisant à une augmentation du module de compressibilité, ce qui rend le composé dure.

Globalement, nous pouvons dire que nos résultats sont en bon accord avec ceux de la littérature. Les propriétés structurales étant déterminées, on peut donc entamer le calcul des autres propriétés physiques.

Tableau III. 1 : Valeurs de la constante de réseau a ($\mathring{A}$), du module de compressibilité B_0 (Gpa) et de sa dérivée B_0' des composés $Ca_{1-x}Cr_xS$ (x= 0.25, 0.50 et 0.75). Les valeurs sont calculées avec l'approximation PBE-GGA, et comparées à d'autres résultats théoriques et expérimentaux de la littérature.

	Composé	$a_0(\mathring{A})$	$B_0(GPa)$	$B_0'(GPa)$
Nos résultats	CaS	5.71	57	4.1
Résultats théoriques		5.71 [12]	57.42 [12]	3.8 [12]
Résultats expérimentaux		5.689[11]	64[11]	4.2 [11]
	$Ca_{0.75}Cr_{0.25}S$	5.583	61	4.2
Nots résultates	$Ca_{0.5}Cr_{0.50}S$	5.436	69	4.3
	$Ca_{0.25}Cr_{0.75}S$	5.280	77	4.1

III.4. Propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons entre les éléments qui le constituent. De ce fait, il devient indispensable d'étudier les structures de bandes d'énergie ainsi que les densités d'états électroniques pour une meilleure interprétation des propriétés physiques qui en découlent [14].

III.4.1 Structures de bandes d'énergie

Les propriétés électroniques du sulfure de calcium sont disponibles dans la littérature [15-19]. Ce matériau semi-conducteur possède une large bande interdite, ce qui le rend intéressant pour des applications dans les dispositifs à l'état solide [20]. Nous signalons que l'effet de l'impureté du chrome (Cr) sur les propriétés électroniques de ce semi-conducteur à large bande interdite n'a pas été étudié.

Dans cette section, nous présentons les résultats de structures de bandes d'énergie des composés ternaires ferromagnétiques $Ca_{1-x}Cr_xS$ (x= 0.25, 0.50, et 0.75). Nous rappelons que le calcul est effectué en utilisant l'approximation mBJLDA le long des lignes de haute symétrie de la première zone de Brillouin en tenant compte des constantes de réseau optimisées .Les résultats illustrés dans les Figures III. 8, III. 9 et le III.10 montrent que les trois composés $Ca_{0.75}Cr_{0.25}S$,$Ca_{0.50}Cr_{0.50}S$ et $Ca_{0.25}Cr_{0.75}S$ présentent un comportement ferromagnétique demi-métallique avec une polarisation en spin égale 100% au niveau de Fermi. On note le caractère semi-conducteur pour les spins minoritaires et le caractère métallique pour les spins majoritaires. Ces résultats viennent pour approuver et consolider les résultats théoriques obtenus sur d'autres composés [21,22] ayant un comportement identique.

Le comportement demi-métallique ferromagnétique des composés est expliqué par l'interaction d'échange p-d négative entre les états 3d de Cr et 3p de S. On peut donc conclure que les composés $Ca_{1-x}Cr_xS$ pour les faibles concentrations, comme pour les fortes concentrations peuvent être utilisés dans des dispositifs spintroniques.

Quant aux valeurs calculées du gap ferromagnétique semi-métallique (E_g) et du gap semi-métalliques (E_{HM}), relatives aux trois composés réalisés par l'approche (mBJ–LDA), elles sont présentées dans le Tableau III.2.

Tableau III.2 Valeurs des gaps E_{HM} (eV) et $E_g^{(\Gamma-\Gamma)}$ des composé $Ca_{1-x}Cr_xS$, calculées avec l'approche mBJ –LDA.

Composé	Comportement	$E_g^{(\Gamma-\Gamma)}$ (eV)	E_{HM} (eV)
CaS [Γ–X]		3.4	
Expérimental CaS		3.5 [11]	
$Ca_{0.75}Cr_{0.25}S$ [Γ–Γ]	HMF	3.122	1.390
$Ca_{0.50}Cr_{0.50}S$ [Γ–Γ]	HMF	2.832	0.870
$Ca_{0.25}Cr_{0.75}S$ [Γ–Γ]	HMF	3.045	0.290

Les semi-conducteurs se caractérisent par une bande interdite (gap énergétique), qui sépare les états situés sur une bande supérieure dans la bande de valence (VB) et les états situés sur une bande inférieure dans la bande conduction (CB). Comme l'énergie maximale de la bande de valence se situe au point Γ de haute symétrie et que l'énergie minimale de la bande de conduction est située au même point Γ, ces composés sont donc des semi-conducteurs à gap direct pour les spins minoritaires.

Nous avons aussi calculé le gap semi-métallique E_{HM} qui est un paramètre important à considérer pour des applications potentielles dans les dispositifs spintroniques ; il est défini comme étant la différence d'énergie entre les minimums de la bande de conduction et le niveau de Fermi (E_F).

On constate, à partir des résultats du Tableau III.2, que la valeur du gap E_{HM} calculée des composés $Ca_{1-x}Cr_xS$ diminue avec l'augmentation de la concentration du dopant Cr. Les valeurs étant assez élevées, ceci permettra d'atteindre des températures de Curie élevées [23]. Quant au gap E_g, sa valeur diminue quand on passe du composé (x=0.25) au composé (x=0.50) puis elle remonte pour atteindre une valeur plus grande dans le composé (x=0.75).

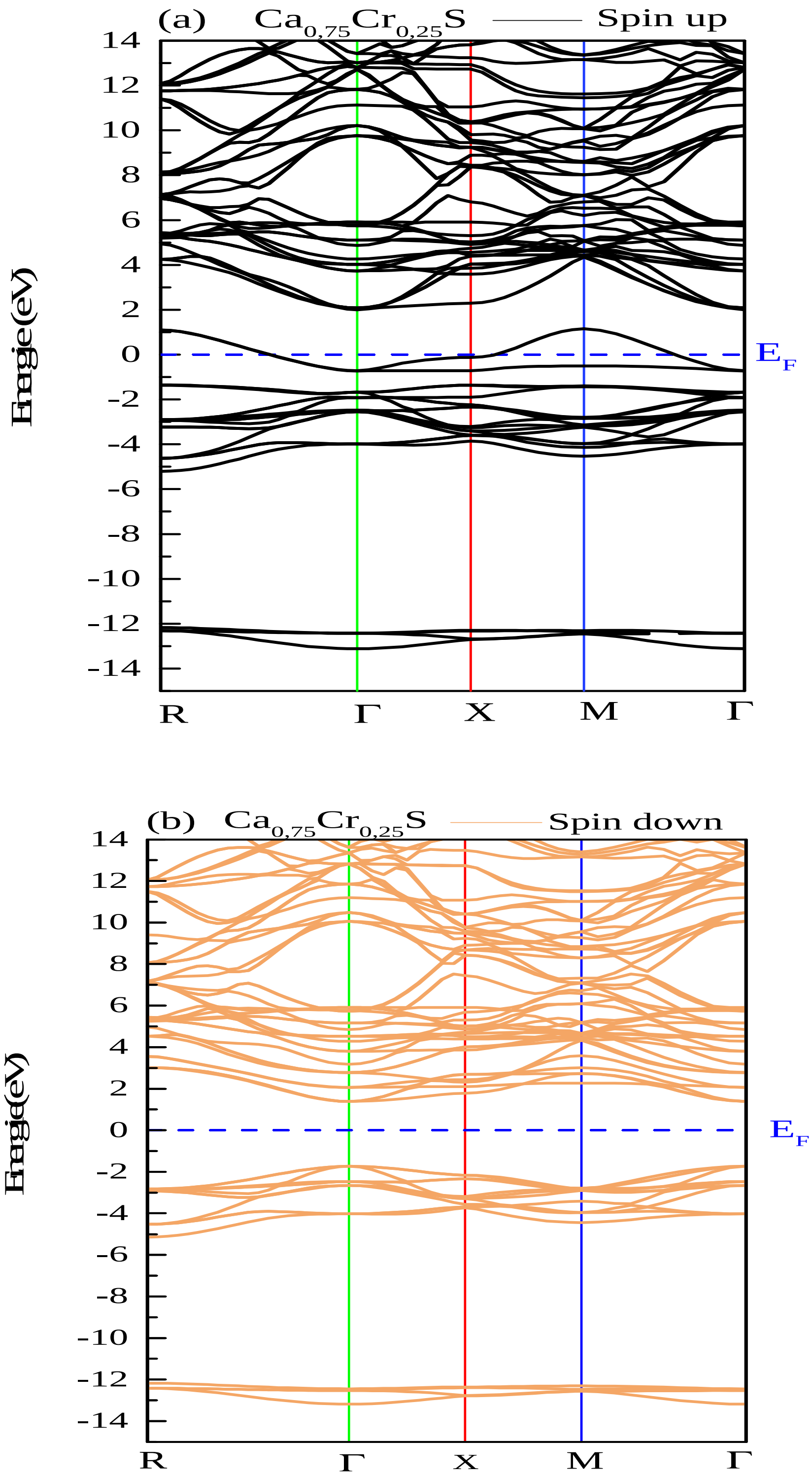


Figure III.8 : Structures de bandes d'énergie polarisées en spin du composé $Ca_{0.75}Cr_{0.25}S$, calculées avec l'approximation mBJ –LDA : (a) Spin up , (b) Spin down.

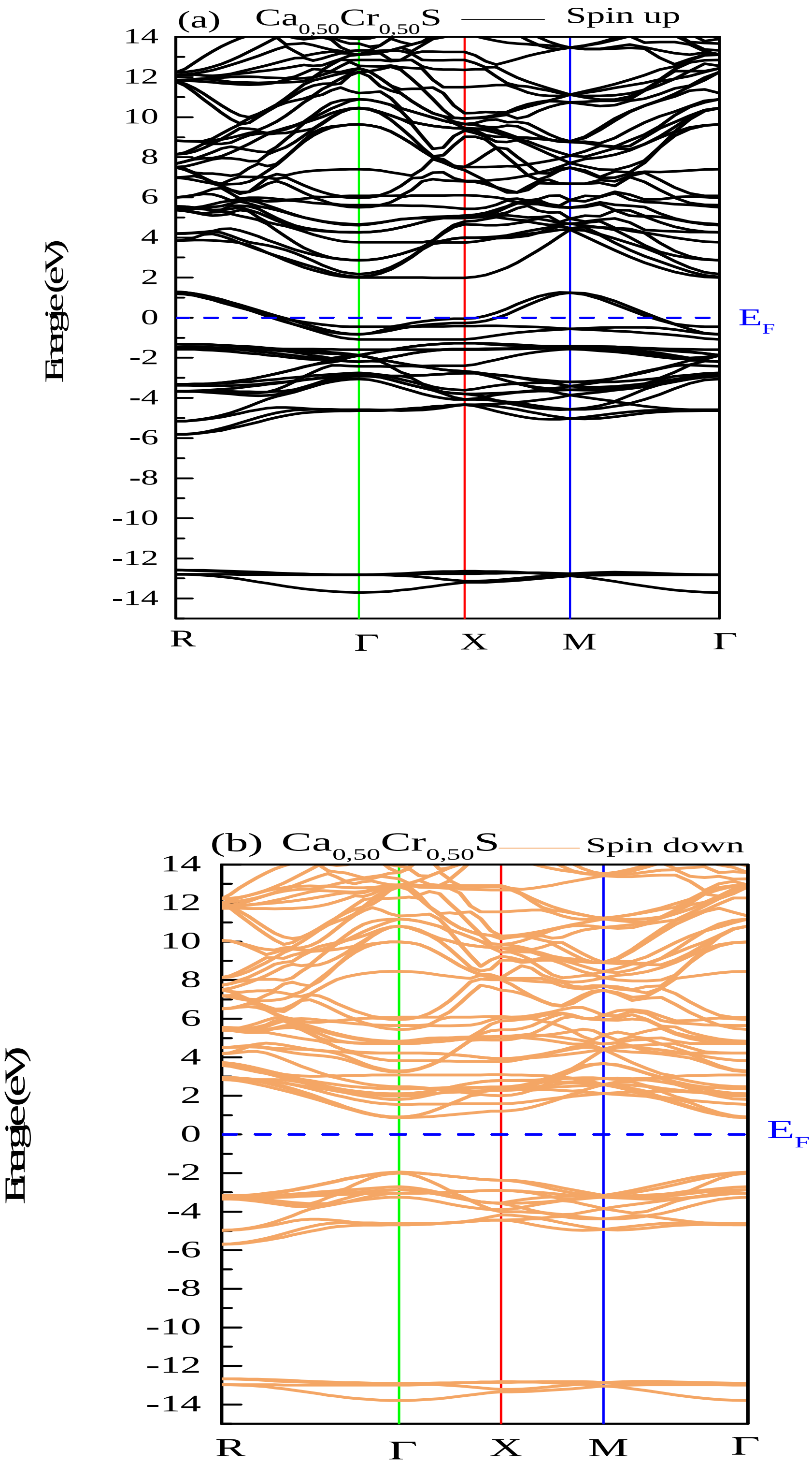
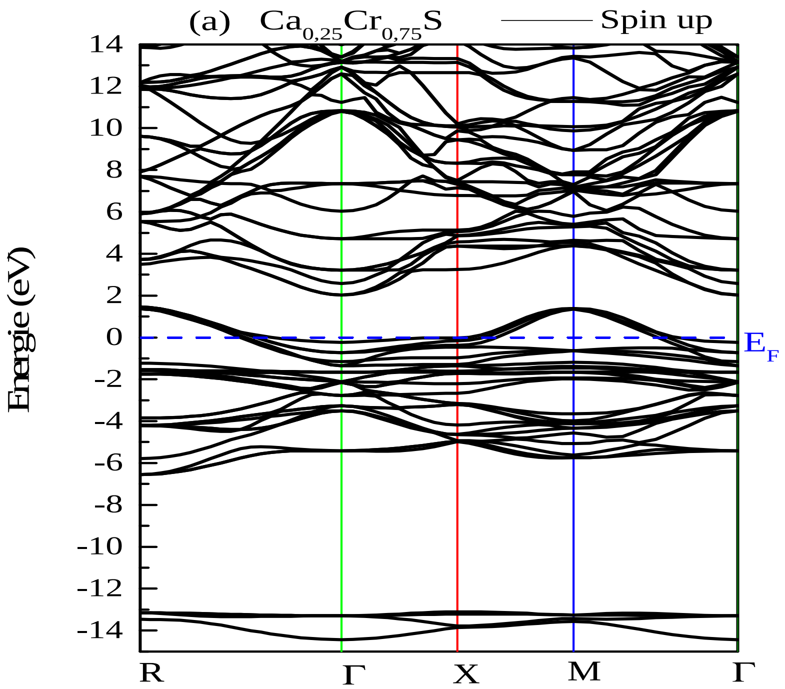


Figure III.9: Structures de bandes d'énergie polarisées en spin du composé $Ca_{0.50}Cr_{0.50}S$, calculées avec l'approximation mBJ –LDA : (a) Spin up, (b) Spin do



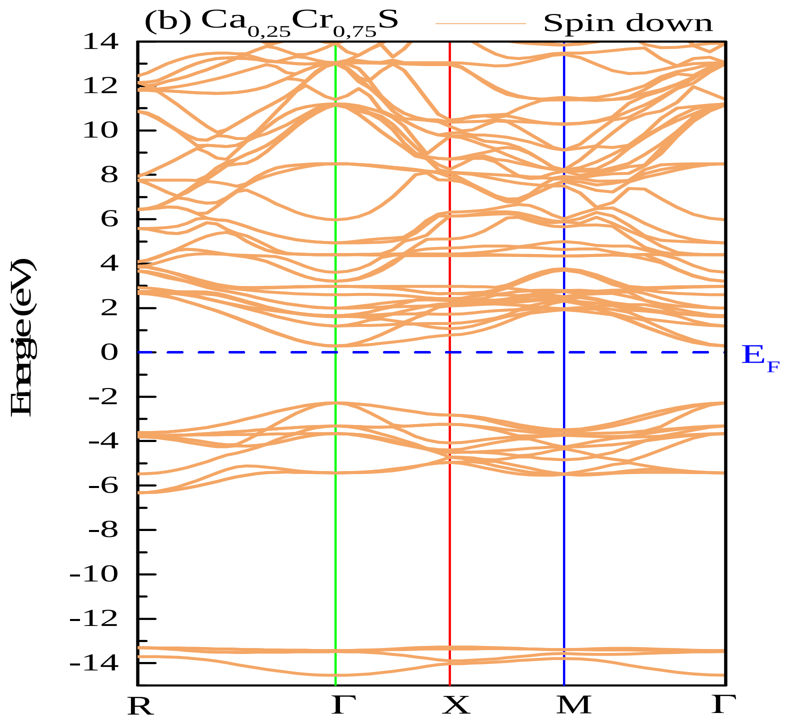


Figure III.10 : Structures de bandes d'énergie polarisées en spin du composé $Ca_{0.25}Cr_{0,75}S$, calculées avec l'approximation mBJ –LDA : (a) Spin up , (b) Spin down

III.4.2 Densité d'états électronique (DOS)

Afin de permettre une interprétation aisée des bandes d'énergie des composés $Ca_{1-x}Cr_xS$ (x =0.25, 0.50 et 0.75), nous avons calculé leurs courbes de densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS), en utilisant l'approximation (mBJ –LDA).

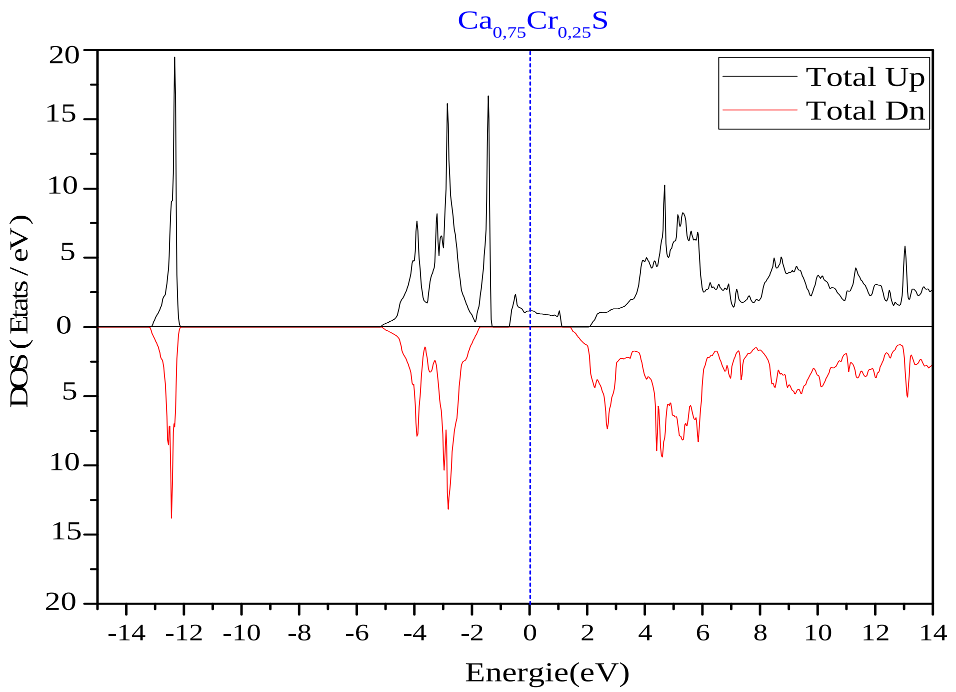
Les courbes TDOS et PDOS sont présentées sur les Figures III.11, III.12, III.13, III.14, III.15, III.16 et III.17.

Les courbes TDOS relatives aux Figures III.11, III.13 et III.15. On note que tous les composés ont un comportement ferromagnétique semi-métallique, la valeur de la densité d'états au niveau de Fermi (E_F) est finie pour la direction (spin- up) et nulle pour la direction (spin -down) ce qui donne une polarisation de spin de 100%. Il est aussi aisé de voir la bande interdite autour de (E_F) pour les trois composés.

Les branches supérieure et inférieure de la bande de valence et de la bande de conduction, respectivement, correspondent aux états Cr-3d. Selon les courbes PDOS des Figures III.12, III.14 et III.16), les états 3d dégénérés de (Cr) sont séparés en deux parties : les états t2g triplement dégénérés (dxy, dxz, dyz) de faibles amplitudes et les états eg doublement dégénérés de symétrie élevée, par exemple (dz^2, dx^2 et dy^2).

De plus, l'énergie des états « eg » est supérieure à celle des états « t2g » à cause de l'environnement octaédrique de l'atome Cr. Le haut de la bande de valence est montré une forte hybridation entre les états 3p (S) et les états partiellement remplis t2g de (Cr). On note une valeur de non nulle de la densité au niveau de Fermi dûe à la présence des états électroniques t2g

Les courbes PDOS pour les deux orientations du spin des composés $Ca_{1-x}Cr_xS$ montrent que la branche inférieure de la bande de valence (VB) est principalement dominée par les états 3p (S) et 4s-Ca, alors que les branches situées au bas de la bande de valence sont dues aux états 3s-S.



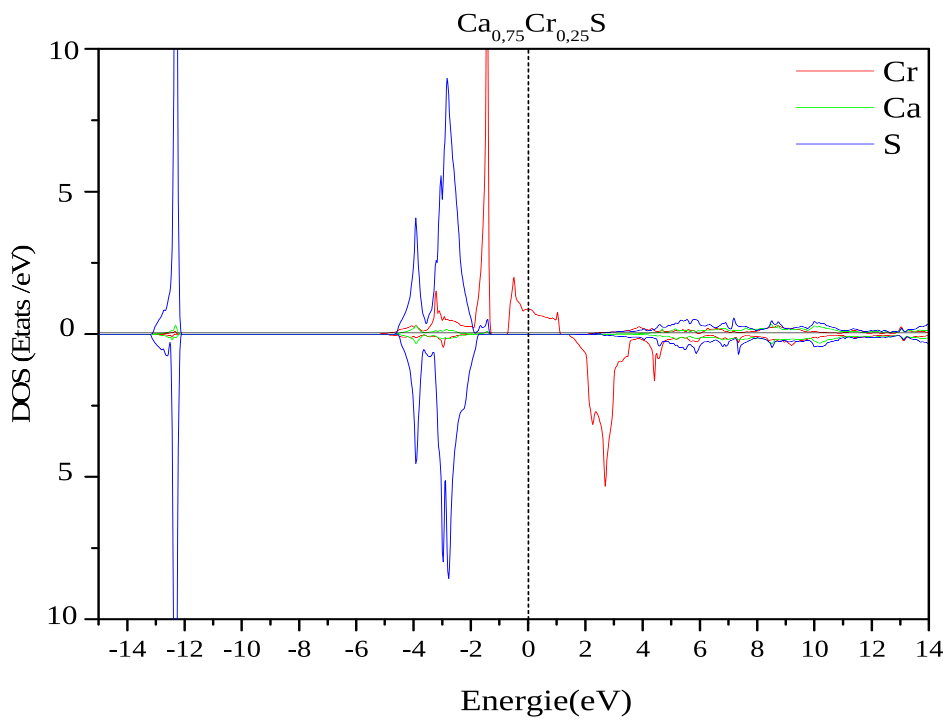
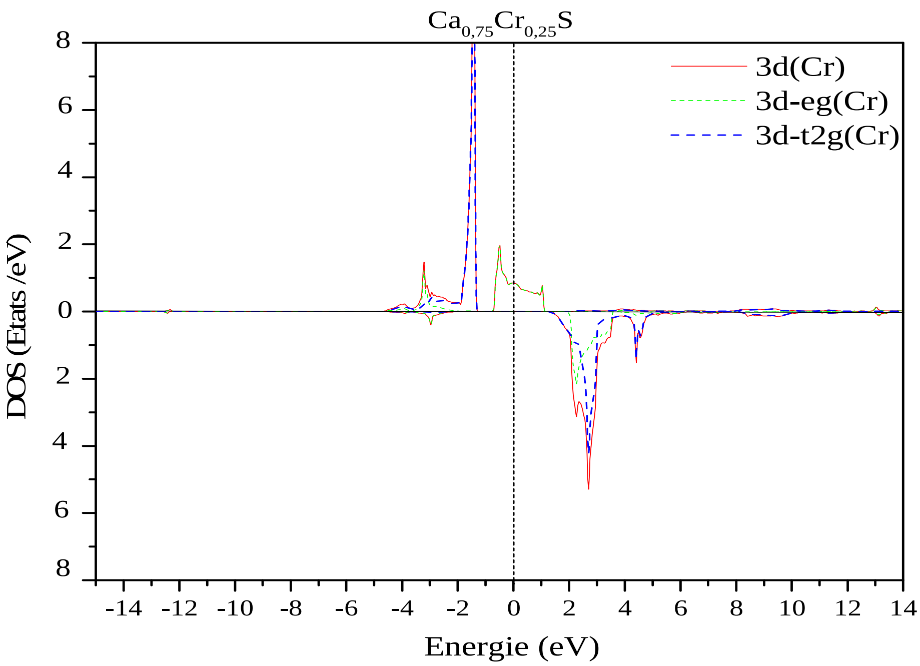


Figure III.11 : Courbes de densité d'états électroniques totales du composé $Ca_{0.75}Cr_{0.25}S$ et des éléments Ca, Cr, S



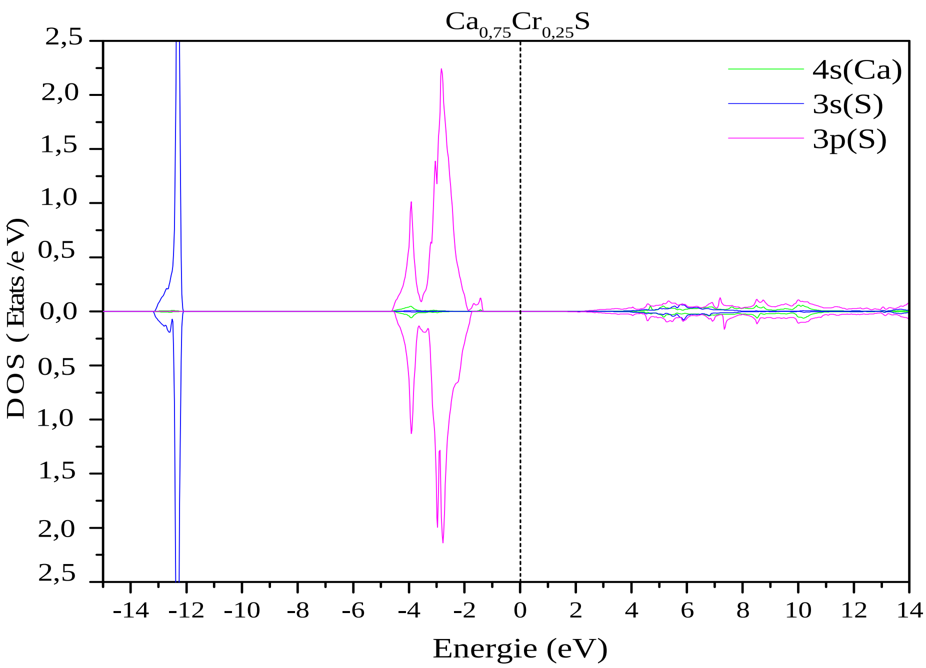
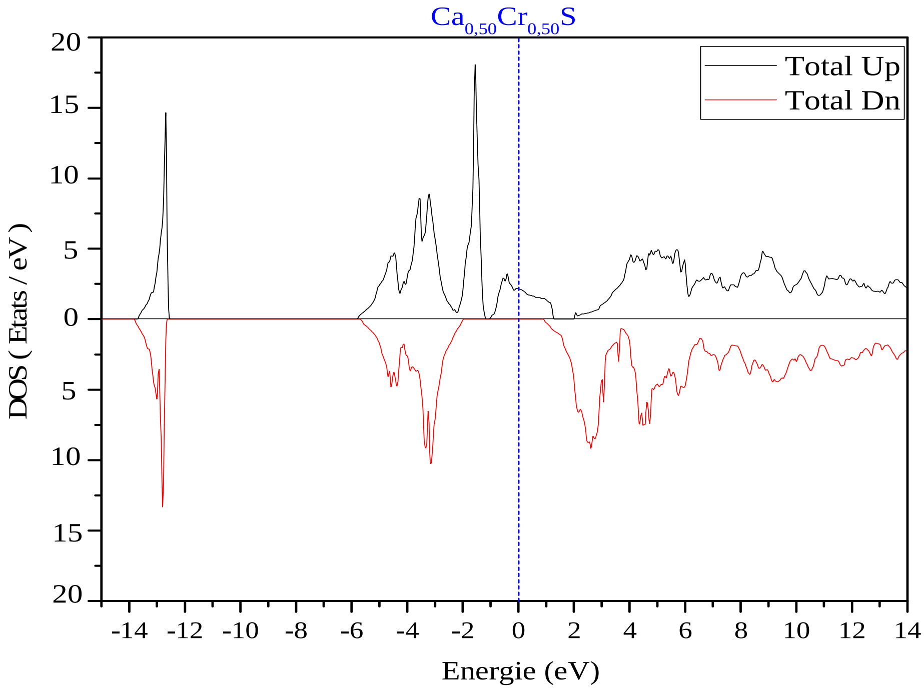


Figure III.12 : Courbes des densités d'états électroniques partielles du composé $Ca_{0.75}Cr_{0.25}S$



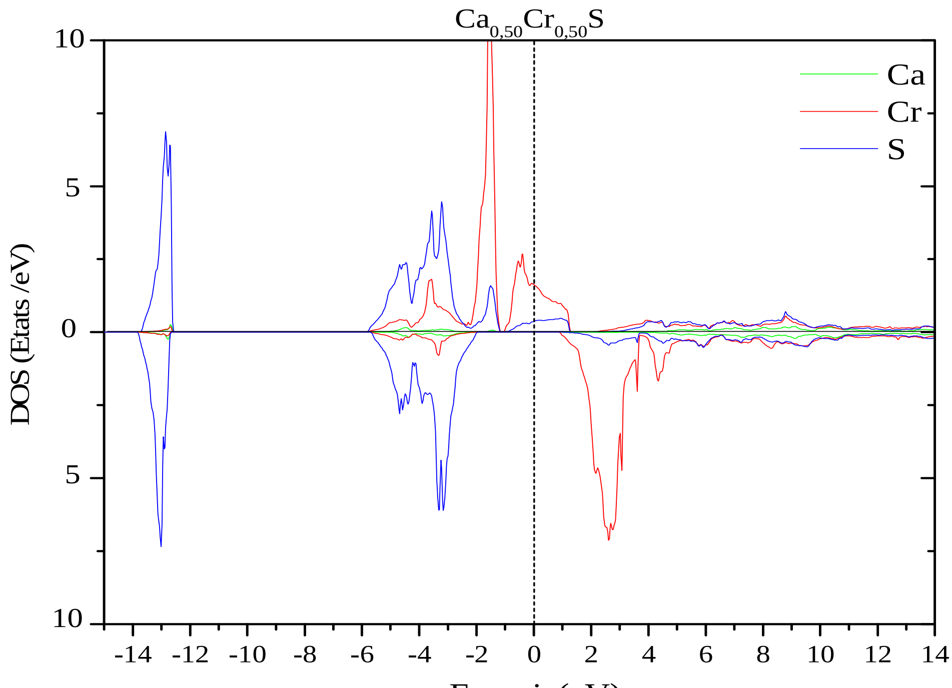
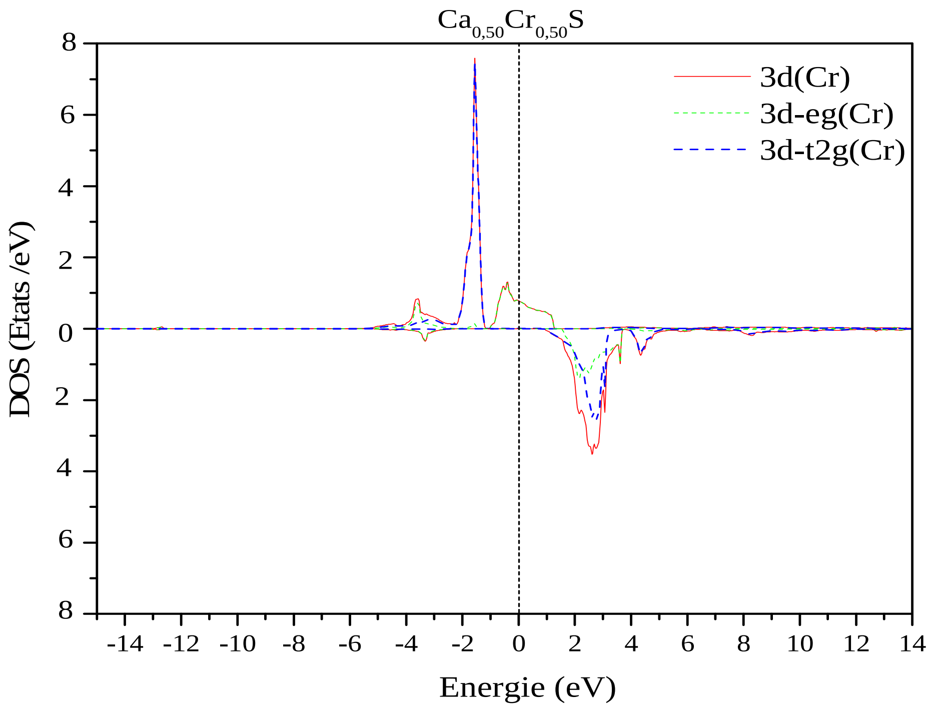


Figure III.13 : Courbes des densités d'états électroniques totales du composé $Ca_{0.50}Cr_{0.50}S$ et des éléments Ca, Cr, S



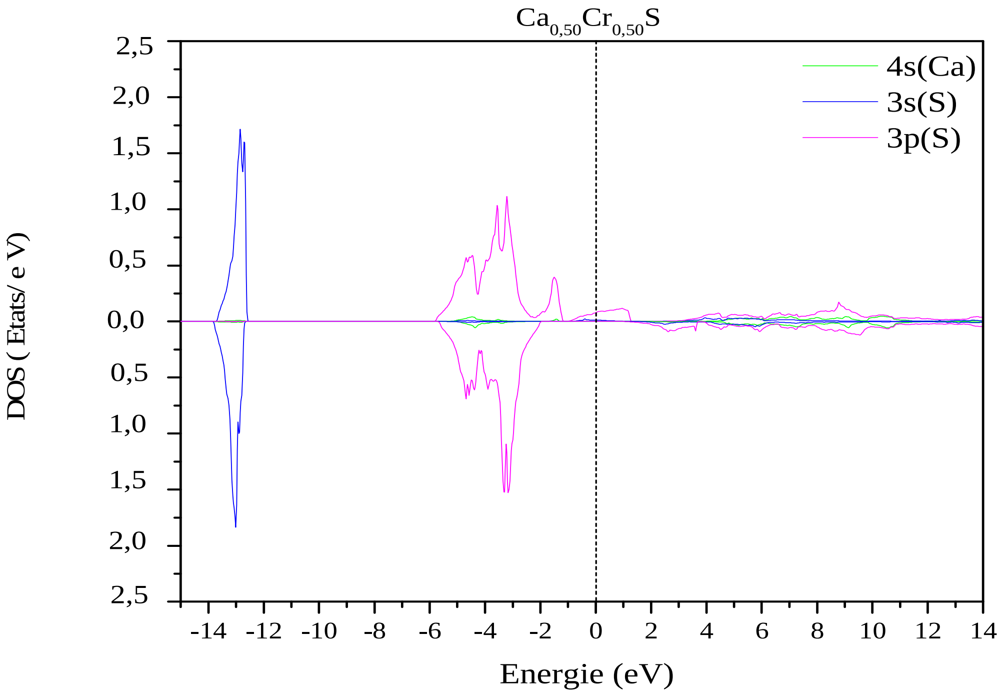
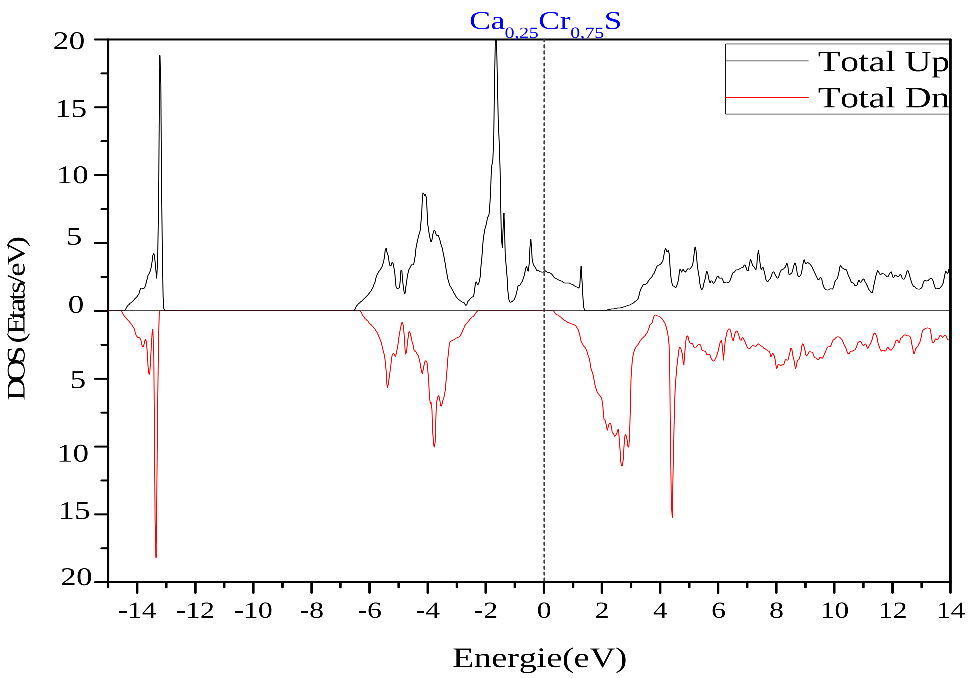


Figure III.14 : Courbes des densités d'états électroniques partielles du composé $Ca_{0.50}Cr_{0.50}S$



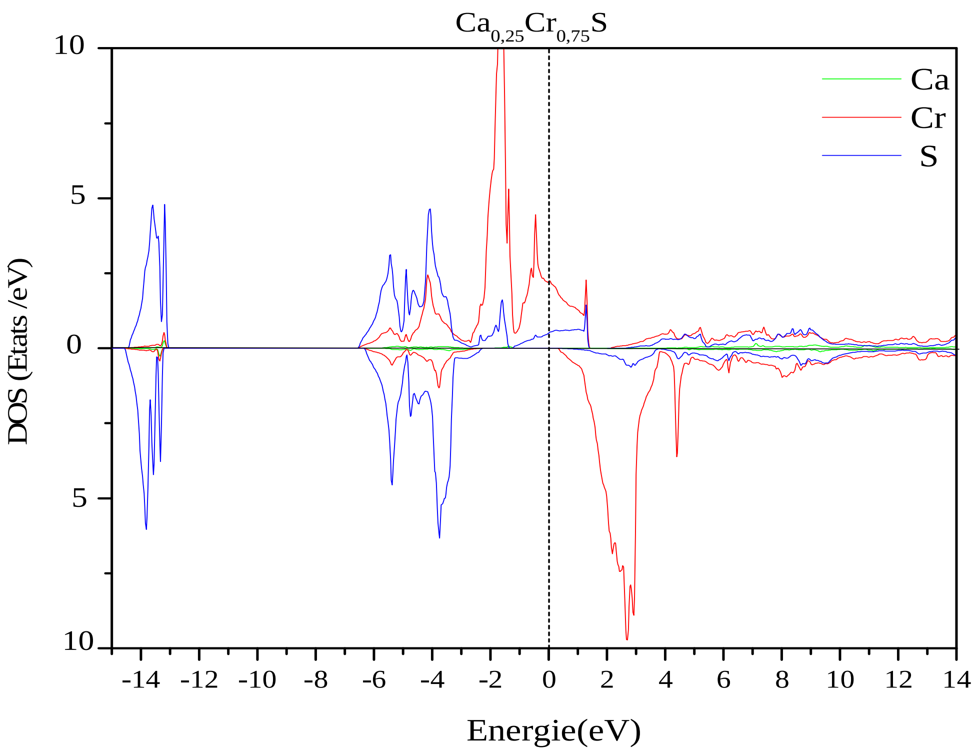
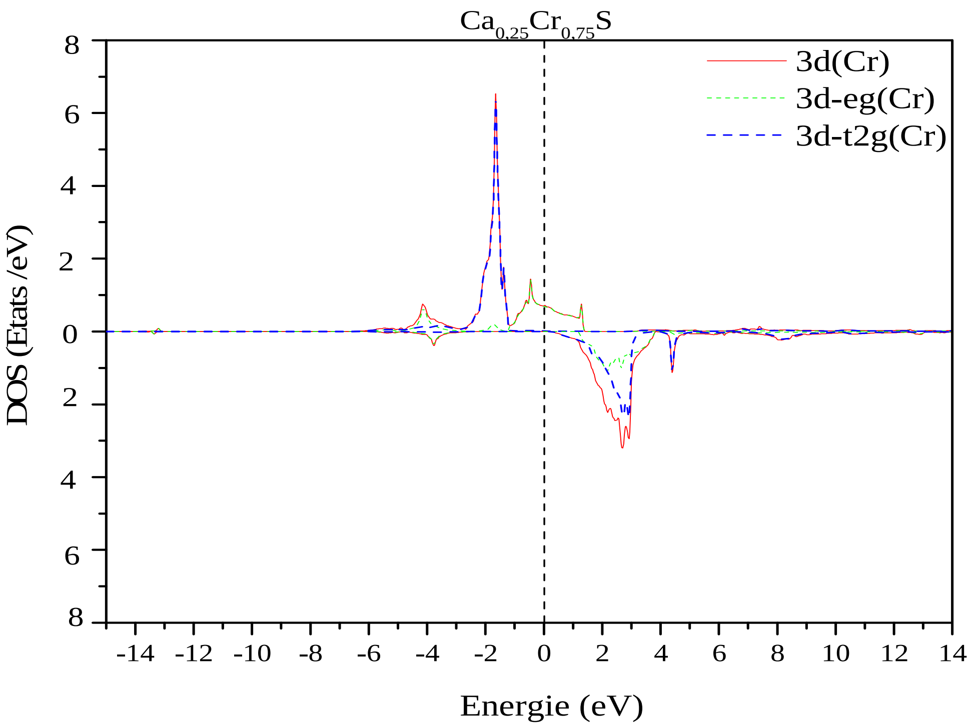


Figure III.15 : Courbes de densité d'états électroniques totales du composé $Ca_{0.25}Cr_{0.75}S$ et des éléments Ca, Cr, S



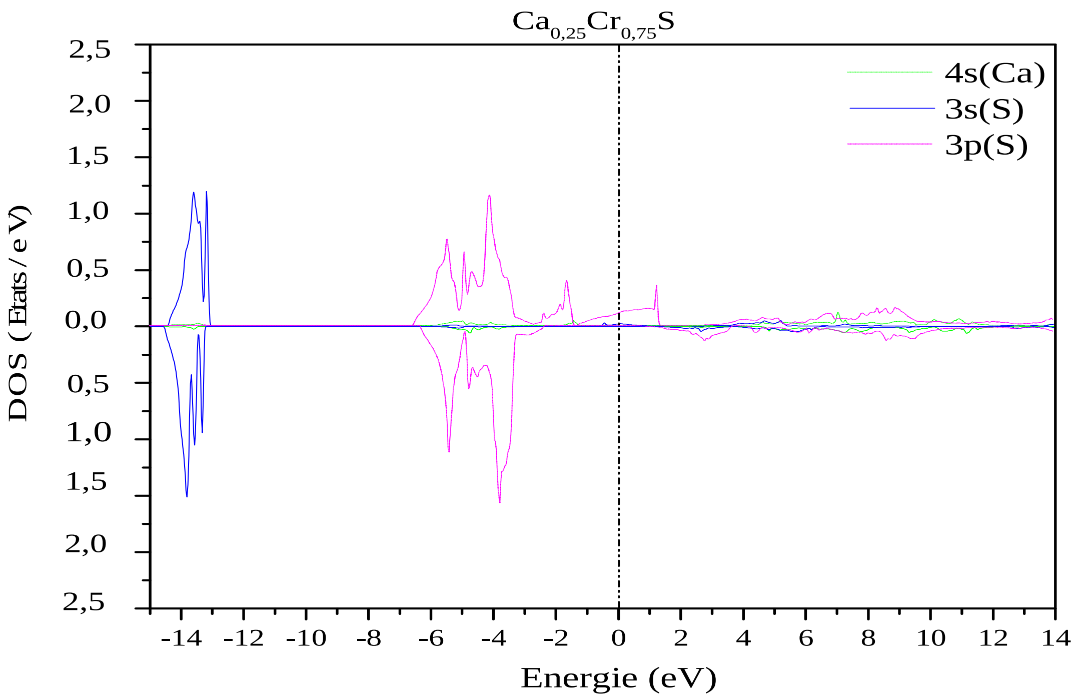


Figure III.16 : Courbes des densités d'états électroniques partielles du composé $Ca_{0.25}Cr_{0.75}S$

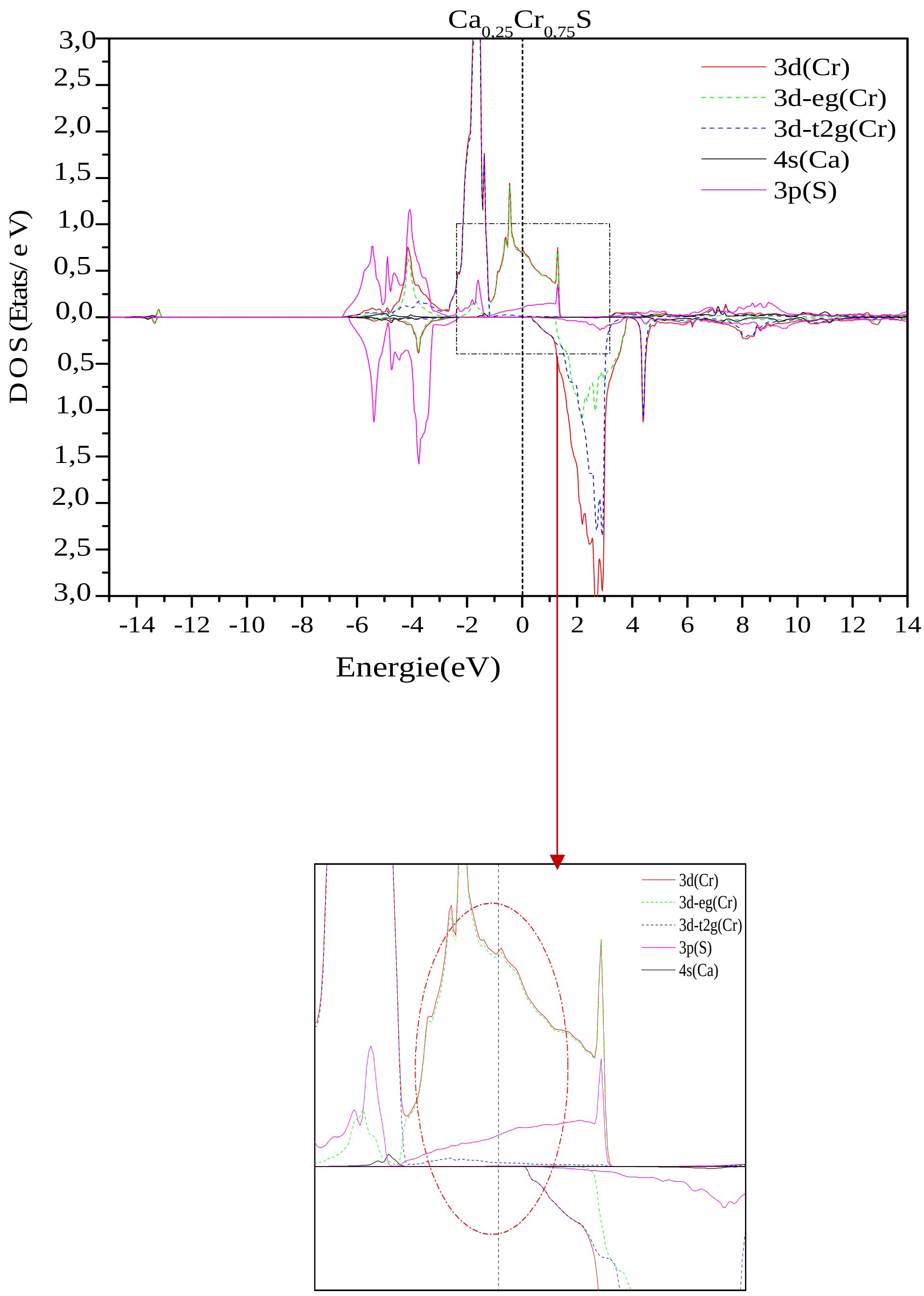


Figure III.17 : L’Hybridation entre les états 3p (S) et les états 3d-eg (Cr)

Les courbes de la Figure III. 17, sont celles de la Figure III.16, obtenues après agrandissement de la zone entre [-2 eV et +2 eV] elles reflètent clairement le fort mélange entre les états 3d (Cr-eg) et les états 3p (S), où les états 3d(Cr) partiellement occupés créent des porteurs de charges de type trous accepteurs, qui sont à l’origine de l’apparition du ferromagnétisme dans les composés $Ca_{1-x}Cr_xS$.

III.5. Propriétés magnétiques

L'analyse des Figures III.11, III.12, III.13, III.14, permet de relever des écarts entre les courbes TDOS des différents composés provoqués par les interactions entre les états 3d(Cr) de l'impureté et les états p (S). Ce type d'interactions est responsable sur l'apparition d'un ordre magnétique dans les composés $Ca_{1-x}Cr_xS$. Dans cette partie, on s'intéresse aux propriétés ferromagnétiques des composés par le calcul du moment magnétique et des constantes d'échange (s-d) $N0\alpha$ et (p-d) $N0\beta$ à l'aide de la méthode (mBJ –LDA).

III.5.1 Moments magnétiques totaux et locaux

Les valeurs du moment magnétique total des composés $Ca_{1-x}Cr_xS$ (x = 0.25 ,0.50 ,0.75), celles correspondant aux sites atomiques Ca, Cr, S et celles correspondant aux sites interstitiels sont données dans le Tableau III.3.

Tableau III.3 : Valeurs calculées du moment magnétique total (M_{Tot} en µB) des composés, du moment magnétique des sites atomiques Cr, Ca, S et du moment magnétique de l'espace interstitiel. Les calculs sont effectués en utilisant l'approximation (mBJ –LDA).

Composé	M_{tot}	M_{Cr}	M_{Ca}	M_S	l'espace interstitiel
$Ca_{0.75}Cr_{0.25}S$	4	3.83542	0.00424	- 0.03447	0.25408
$Ca_{0.50}Cr_{0.50}S$	4	3.81052	0.01107	- 0.05001	0.24930
$Ca_{0.25}Cr_{0.75}S$	4	3.78581	0.02295	-0.01933	0.24035

L'atome de Cr participe avec deux électrons aux états de liaison des bandes de valence des semi-conducteurs. En outre, la configuration de valence électronique de l'atome de chrome (Cr) dans les composés $Ca_{1-x}Cr_xS$ devient Cr^{+2} (d^4-$t2g^3eg^1$). Selon la théorie du champ cristallin, les états de (Cr) se divisent en états t2g de plus basse énergie et eg de plus haute énergie, (Figure III.18), c'est-à-dire

que Cr subit une levée de dégénérescence son niveau 3d, parce qu'il est dans un champ cristallin de symétrie octaédrique.

Selon la règle de Hund, les états 3d(Cr) sont vides pour les spins minoritaires, tandis que pour les spins majoritaires ils sont partiellement remplis, contenant quatre électrons provenant des états (t2g) et (eg) de l'atome de chrome (Cr). Ces quatre électrons produisent un moment magnétique total par atome de chrome (Cr) .Cet effet confirme le comportement semi-métallique des composés.

Rappelons que les valeurs calculées du moment magnétique sur le site atomique du chrome (Cr) dans les composés $Ca_{0.75}Cr_{0.25}S$, $Ca_{0.50}Cr_{0.50}S$ et $Ca_{0.25}Cr_{0.75}S$ sont respectivement 3.83, 3.81 et 3.78 µβ. Ces valeurs sont inférieures aux valeurs fournies par la règle de Hand et qui est de 4 µβ dans les trois composés et ceci en raison de l'interaction d'échange p-d.

Les valeurs négatives des moments magnétiques sur l'atome du soufre (S) indiquent que l'interaction entre les moments magnétiques de l'impureté Cr et ceux des ions S est antiferromagnétique (AFM), tandis que les valeurs positives du moment magnétique sur les sites de Ca montrent que l'interaction entre les moments de Ca et de Cr est ferromagnétique (FM).

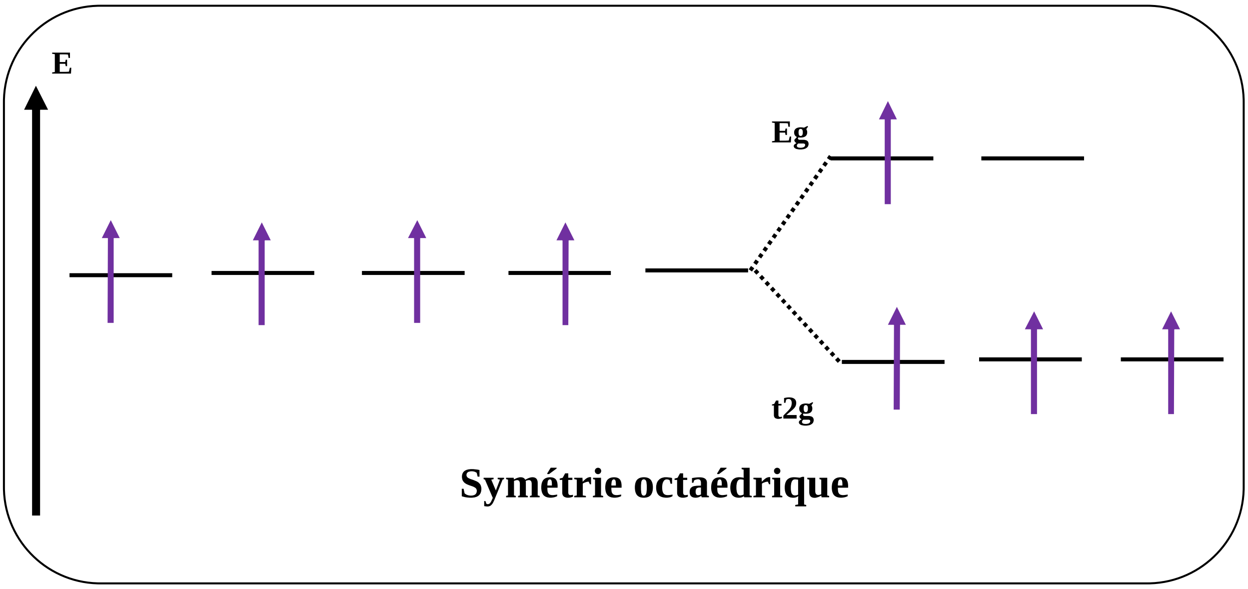


Figure III.18 : Ion (Cr^{2+}) libre et dans une symétrie octaédrique

III.5.2 Constantes d'échange

Afin de mieux comprendre l'effet du processus d'échange et de splitting sur les bandes de valence et de conduction dans les composés, on a calculé les constants d'échange N0α et N0β relatives aux hybridations respectives p-d et s-d .Selon J.A.Gaj et al [24], ces constantes d'échange peuvent être déterminées à partir des équations (III-3) et (III-4) ci-dessous [25] [26] :

La constante d'échange N0α décrit l'interaction d'échange p-d entre les porteurs de charges (électrons) de la bande de conduction et les états Cr-(3d) tandis que la constante d'échange $N0_{\beta}$, elle décrit l'interaction d'échange s-d, entre les trous et les états Cr-(3d).

Les signes négatifs de $N0_{\beta}$ et positif de N0α (Tableaux III.4), on peut déduire que la nature du couplage d'échange est antiferromagnétique (AFM) entre les trous de la bande de valence de CaS et les états de spins 3d (Cr) et elle est ferromagnétique (FM) entre les électrons de la bande de conduction de CaS et les états de spins 3d (Cr).

$\Delta E_c = E_c^{\downarrow} - E_c^{\uparrow}$ et $\Delta E_v = E_v^{\downarrow} - E_v^{\uparrow}$ sont respectivement les splittings de la bande de valence et de la bande de conduction en bord de zone de Brillouin, x est la concentration du dopant (x = 0.25, 0.50, 0.75) et S est la moitié du moment magnétique calculé de Cr.

$$N_0\alpha = \frac{\Delta E_c}{x\langle S \rangle} \quad \textbf{(III-3)}$$

$$N_0\beta = \frac{\Delta E_v}{x\langle S \rangle} \quad \textbf{(III-4)}$$

Tableau III.4 : Valeurs calculées de $N0_\beta$ et $N0_\alpha$ et celles ΔE_C et ΔE_V des composés $Ca_{1-x}Cr_xS$ (x =0.25, 0.50, 0.75). Les calculs sont effectués par l'approximation mBJ-LDA.

Composé	x	ΔE_C	ΔE_V	N0α	$N0_\beta$
	0.25	2.11214	-2.82552	4.22428	-5.65104
$Ca_{1-x}Cr_xS$	0.50	1.95349	-3.16025	1.95349	-3.16025
	0.75	1.63689	-3.64031	1.09126	- 2.4268

Références de Chapitre III :

- [1] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 3865 (1996).
- [2] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B. 136 864 (1964).
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz: WIEN2K.ANAugmented Plane Wave plus Local Orbitals Pragram for Calculating Crystal Properties, Vienna Universitat Austria (2014).
- [4] F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102 226401 (2009).
- [5] D. J. Singh, Phys. Rev. B 82 205 102 (2010).
- [6] S. D. Guo, B. G. Liu, Euro. Phys. Lett. 93 47006(2001).
- [7] M. Sajjad, H. X. Zhang, N. A. Noor, S. M. Alay-e- Abbas A. Shaukat, Q. Mahmood, J. Magn. Magn. Mater. 343 177 (2013).
- [8] S. M. Alay-e-Abbas, K. M. Wong, N. A. Noor, A. Shaukat, Y. Lei, Solid State Sci.14 1525-1535 (2012).
- [9] R. P. Rao: J. Mater. Sci. 5 3357 (1986).
- [10] S. Hakamata, S. Ehara, H. Kominami, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, Appl Surf. Sci. 244 469 (2005).
- [11] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Phys. Rev. B. 13 5188 (1976).
- [12] J. D. Pack, H. J. Monkhorst, Phys. Rev. B. 16 1748 (1977).
- [13] F. D. Muranghan, Proc. Natl.Acad. Sci. U. S. A. 30 244 (1944).
- [14] H. Yahi, A.Meddour: J. Magn. Magn. Mater. 401 116-123 (2016).
- [15] A. N. Kravtsova, I. E. Stekhin, A.V. Soldatov, Phys. Rev. B. 69 134109 (2004).
- [16] G. A. Saum, E. B. Hensley, Phys. Rev. B. 113 1019 (1959).
- [17] R. Panday, P. Lepak, J.E. Jaffe, Phys. Rev. B 46 4976 (1992).
- [18] Z. J. Chen, H. Y. Xiao and X .T Zu, Phys. B. 391, 193 (2007).

- [19] W. Y. Ching, F. Gan, M. Z. Huang, Phys. Rev. B. 52 1596 (1995).
- [20] A. Shaukat, Y. Saeed, N. Ikram, and H. Akbarzadeh, J. phys. B. 62 439-446 (2008).
- [21] M. H. Gous, A. Meddour, Ch. Bourouis, J. Supercond. Nov. Magn. 30 1483 (2016).
- [22] Ch. Bourouis, Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) : $Cd_{1-x}Fe_xS$ Thèse de doctorat, 08 Mai 1945 Guelma (2012).
- [23] J. Kubler, Phys. Rev. B. 67 220403 (2003).
- [24] J. A. Gaj, R. Planel, G. Fishman, Solid. State. Commun. 29 861 (1984).
- [25] S. Sanvito, P.Oredjon, N. A. Hill, Phys. Rev. B. 63 165206 (2001).
- [26] H. Raebiger, A. Ayuela, R. M. Nieminen, J. Phys. Condens. Matter. 16 L457 (2004).

Chapitre IV

Etude des semiconducteurs magnétiques dilués $Ca_{1-x}V_xS$

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous étudions les effets de l'impureté vanadium (V) magnétique sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur CaS. Ce matériau a attiré l'attention des chercheurs en raison de son utilisation technologique potentielle. Nous avons effectué cette étude, en considérant trois composés ternaires $Ca_{1-x}V_xS$ (x = 0.25 et x = 0.50 et x = 0.75), obtenus sont obtenus par remplacement de l'atome Ca par des atomes (V).

Dans un premier temps, on détermine tout d'abord la phase magnétique la plus stable parmi les deux phases ferromagnétiques (FM) et paramagnétiques (PM) ; ensuite, on étudie les propriétés électroniques et magnétiques dans la structure la plus stable afin d'identifier la nature de chaque composé.

IV.2. Détails de calcul

Afin d'étudier les propriétés physiques structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur CaS dopé au vanadium (V) dans la phase (NaCl), nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel complet ainsi que la méthode des orbitales locales (FP-LAPW+lo), implémentée dans le code WIEN2K [1]. Une supercellule à huit atomes (1x1x1) est construite en substituant des atomes V à des atomes Ca pour obtenir les composés $Ca_{0.75}V_{0.25}S$, $Ca_{0.50}V_{0.50}S$ et $Ca_{0.25}V_{0.75}S$ (Figure IV.1). Pour x = 0.25 et x = 0.75, les composés ont une structure cubique appartenant au groupe spatial No.221, tandis que pour x= 0.50 le composé a une structure tétragonale du groupe spatial P4/mmm n° 123.

Le potentiel d'échange-corrélation est considéré dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE) [2], proposée par Perdew-Burk-Ernzerhof, et qui est estimée très efficace dans le calcul des propriétés magnétiques.

Les états de valence utilisés dans nos calculs sont : Ca : [Ar]. $4s^2$, S : [Ne].$3s^2$ $3p^4$, V : [Ar].$3d^3$ $4s^2$. Les rayons des sphères muffin-tin (MT) sont respectivement : R= 2.5 a.u et R= 2.48 a.u, pour les atomes Cr et Ca et R=2.38 a.u, pour l'atome S.

L'échantillonnage de la zone irréductible de Brillouin, assurant la convergence, est réalisé avec une grille de 8x8x8 points k et la méthode du tétraèdre est adoptée dans nos calculs.

Les calculs autocohérents ont convergé juste au moment où la différence de charge de sortie est prise égale à 10^{-4} Ry.

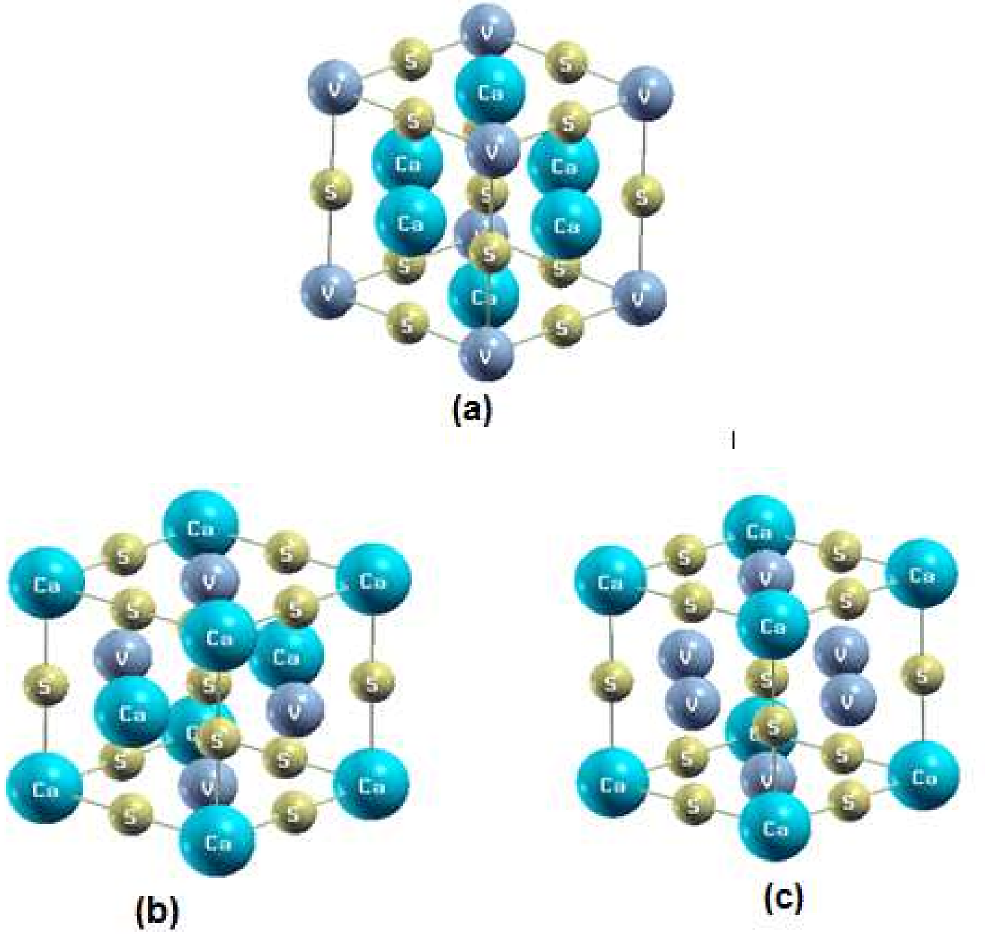


Figure IV.1 : Structures cristallines des composés : (b) $Ca_{0.75}V_{0.25}S$, (c) $Ca_{0.50}V_{0.50}S$ et (d) $Ca_{0.25}V_{0.75}S$.

IV.3. Propriétés structurales

Sur les Figures IV.2, IV.3 et IV.4 sont représentées les courbes donnant l'énergie en fonction du volume des composés ternaires $Ca_{0.75}V_{0.25}S$, $Ca_{0.50}V_{0.50}S$ et $Ca_{0.25}V_{0,75}S$ calculées dans les deux phases ferromagnétiques (FM) et paramagnétiques (PM). Les calculs ont été effectués à l'aide de l'approximation PBE-GGA.

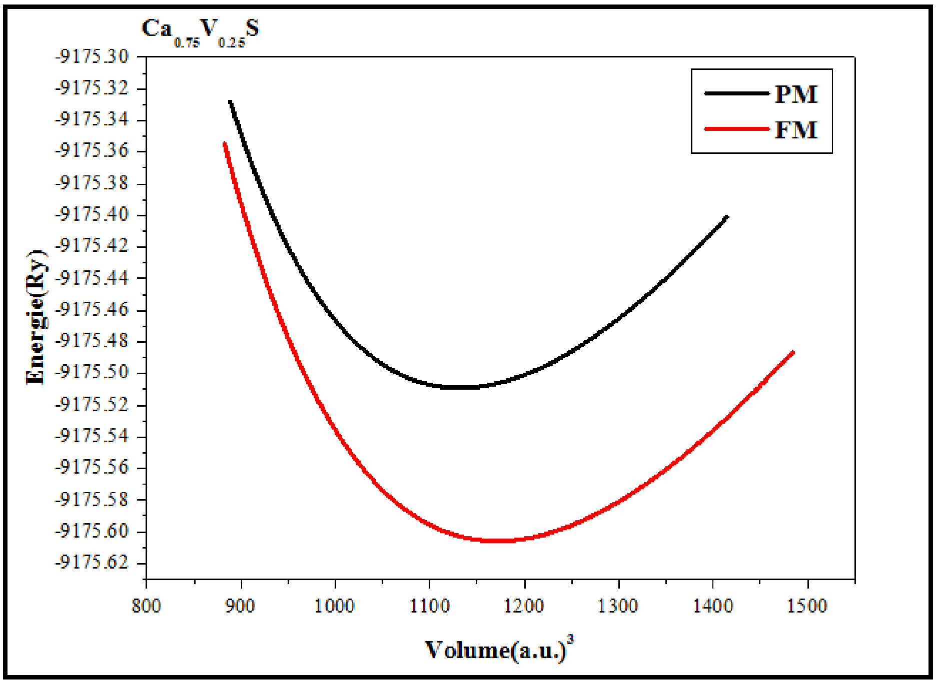


Figure IV.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé $Ca_{0.75}V_{0.25}S$.

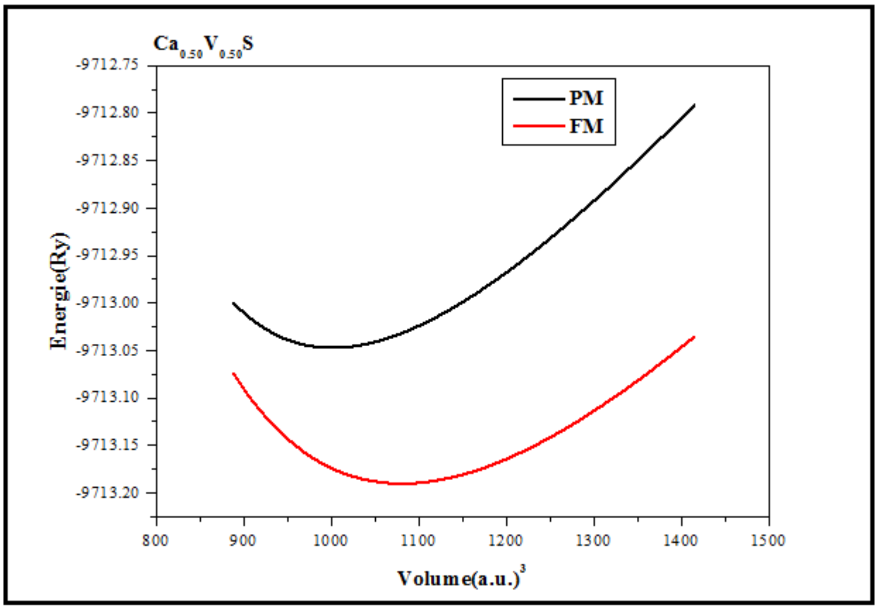


Figure IV.3 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé $Ca_{0.50}V_{0.50}S$.

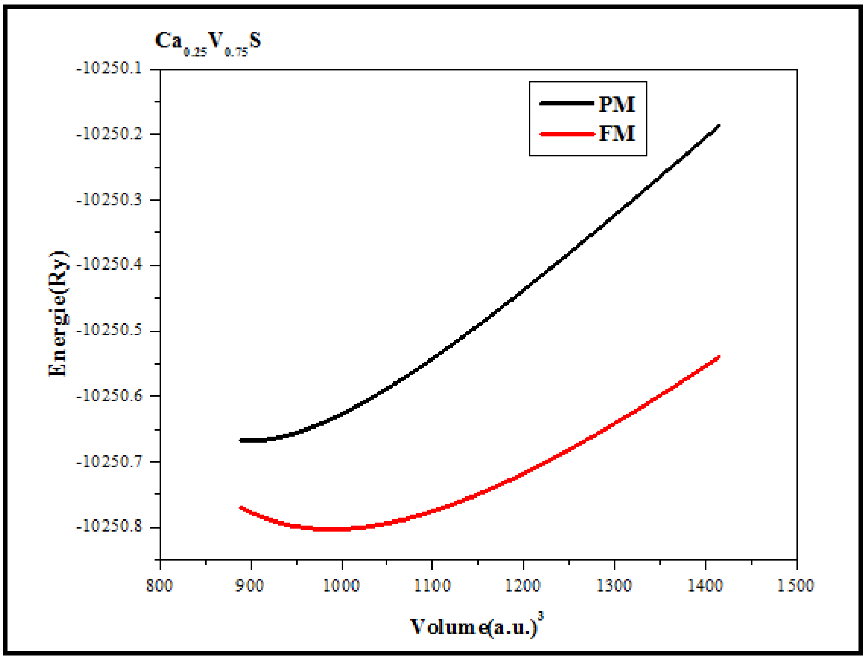


Figure IV.4 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé $Ca_{0.25}V_{0.75}S$.

L'analyse des courbes relatives aux Figures IV.2, IV.3 et IV.4 montre que l'énergie de la phase ferromagnétique est relativement faible, comparée à celle de la phase paramagnétique, ce qui confirme que ces composés sont plus stables dans la phase ferromagnétique.

Le calcul des propriétés structurales, essentiellement le calcul du paramètre cristallin optimisé, est une étape importante à effectuer car le calcul des autres propriétés en dépend. Lors de cette étape, on détermine le paramètre du réseau à l'équilibre (a), le module de compressibilité B et sa dérivée B' en procédant au calcul auto cohérent de l'énergie totale pour différentes valeurs du paramètre du réseau pris au voisinage du paramètre expérimental. Les paramètres d'équilibre sont obtenus en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation d'état de Murnaghan [3].

Pour s'assurer de la qualité de nos résultats, on a comparé nos valeurs avec des valeurs théoriques réalisées avec d'autres méthodes [4] et avec des valeurs expérimentales [5]. Le Tableau IV.1 regroupe les différents résultats obtenus. La comparaison fait ressortir une bonne concordance de nos valeurs optimisées avec celles disponibles dans la littérature. Cependant, un écart de nos valeurs avec les valeurs expérimentales est observé, remettant en cause l'approximation GGA-PBE dont l'inconvénient réside dans la surestimation de la constante du réseau par rapport à ce que fournit l'expérimental. Cette surestimation n'est trop forte est de l'ordre de 0.3% pour CaS.

Généralement nous pouvons dire que l'approximation GGA-PBE, utilisée dans notre cas, donne des résultats très corrects.

Pour le module de compressibilité, on observe un comportement inverse par rapport à celui du paramètre du réseau.

Tableau IV.1 : Valeurs calculées de la constante de réseau a ($\mathring{A}$), du module de compressibilité B(Gpa) et de sa dérivée B' des composés $Ca_{1-x}V_xS$, comparées à d'autres valeurs théoriques [4] et expérimentales [5]. Les calculs sont effectués à l'aide de l'approximation GGA-PBE.

	Composé	a ($\mathring{A}$)	$B_0\,(GPa)$	$B_0^{'}\,(GPa)$
Nos résultats	CaS	5.71	57	4.1
Résultats théoriques		5.71 [12]	57.42 [12]	3.8 [12]
Résultats expérimentaux		5.689[11]	64[11]	4.2 [11]
	$Ca_{0.75}V_{0.25}S$	5.57	62	4.2
Nos résultats	$Ca_{0.5}V_{0.50}S$	5.43	69	4.1
	$Ca_{0.25}V_{0.75}S$	5.27	77	4.0

IV.4. Propriétés électroniques

Avec l'approximation PBE-GGA, on a étudié les propriétés électroniques des composés $Ca_{1-x}V_xS$ (x=0.25, 0.50 et 0.75) dans la phase ferromagnétique en utilisant nos paramètres de réseau calculés. Dans la suite de ce paragraphe, nous présenterons et discuterons les courbes de bandes d'énergie ainsi que les courbes de densité d'états des différents composés.

IV.4.1 Structures de bandes d'énergie

L'objectif de notre étude et de voir l'effet de l'impureté de vanadium (V) sur l'évolution des courbes de bandes d'énergie des composés $Ca_{1-x}V_xS$ dans la structure rock-salt ferromagnétique.

En effet, l'introduction d'une impureté magnétique dans une matrice hôte d'un semi-conducteur donne lieu à des interactions qui conduisent à la modification de la structure de bandes d'énergie. Le changement produit est observé sur le profil général des courbes calculées.

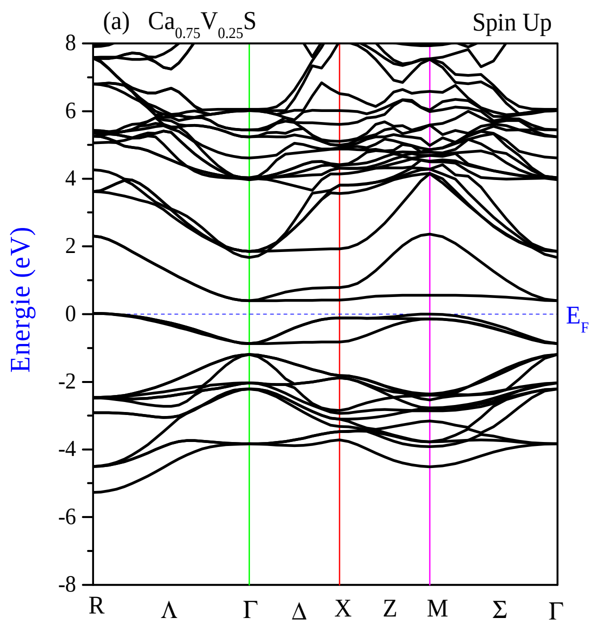
Nous proposons d'examiner les structures de bande polarisées en spin des composés $Ca_{1-x}V_xS$ (x=0.25, 0.50, et 0.75) dans la phase rock-salt ferromagnétique en utilisant les constantes de réseau optimisées par l'approximation (PBE-GGA).

Ces structures de bandes sont illustrées dans les Figures IV.5, IV.6 et IV.7. Les bandes d'énergie de chaque composé montrent un comportement métallique pour les spins majoritaires (présence

d'état électronique au niveau de Fermi) et un comportement semi-conducteur pour les spins minoritaires (présence d'une bande interdite qui sépare les états de valence des états de conduction). Cela signifie que l'introduction du vanadium (V), dans le semi-conducteur hôte CaS, peut donner naissance à un ordre magnétique dans les composés ternaires.

Comme observé sur les Figures IV.5.a, IV.6.a et IV.7.a, pour les cas des spins majoritaires, on voit une bande d'énergie frôlant le niveau de Fermi au point X de haute symétrie symbolisant le caractère métallique des composés. Pour les spins minoritaires (Figures IV.5. b, IV.6. b), un gap énergétique direct (bande interdite) apparait dans la direction Γ de haute symétrie autour du niveau de Fermi indiquant le caractère semi-conducteur des composés avec une polarisation de spin de 100% au niveau de Fermi.

Sur la Figure IV.7 .b. les bandes d'énergie coupent les niveaux de Fermi au point Γ de haute symétrie, entrainant l'élargissement important des bandes des niveaux 3d (V) pour le composé correspondant à x= 0,75, ce qui rend ces composés presque semi-métalliques.



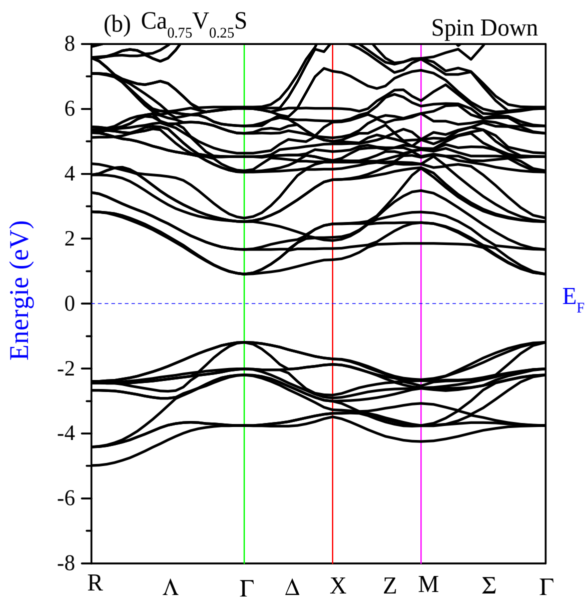


Figure IV.5 : Structures de bandes polarisées en spin du composé $Ca_{0.75}V_{0.25}S$, calculées avec l'approximation GGA-PBE : (a) Spin up, (b) Spin down.

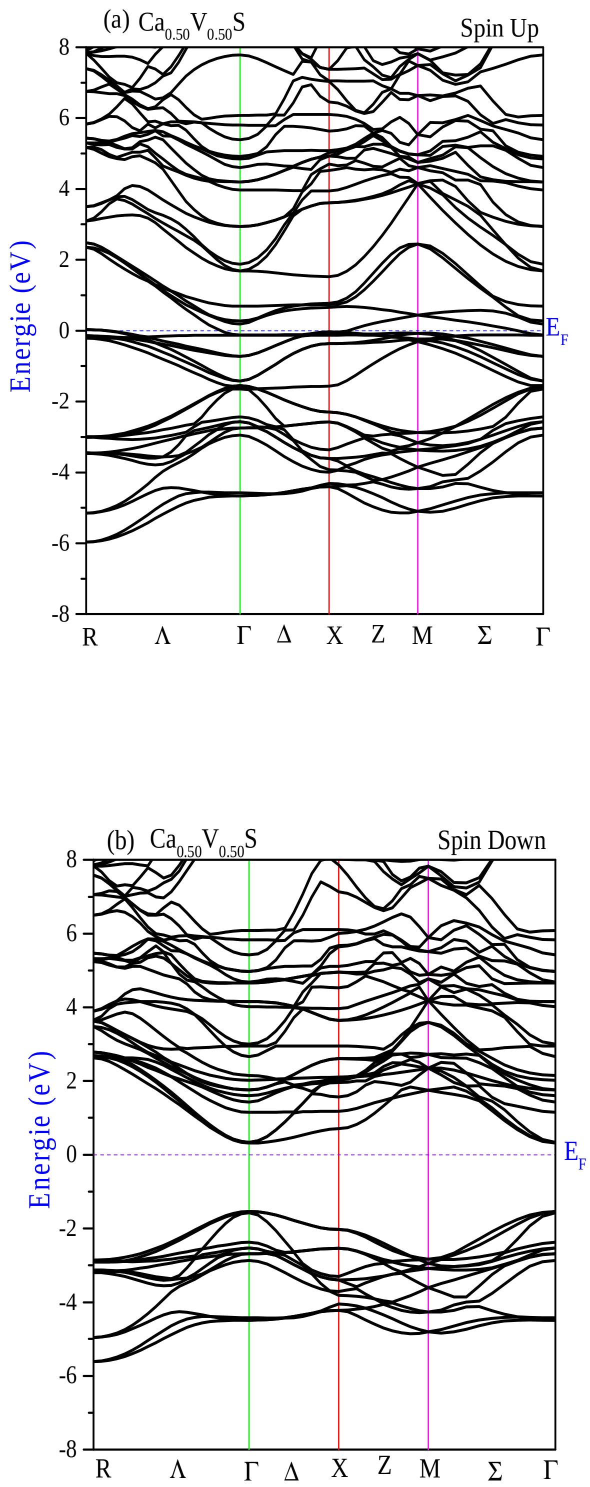


Figure IV.6 : Structures de bandes polarisées en spin du composé $Ca_{0,50}V_{0.50}S$, calculées avec l'approximation GGA-PBE : (a) spin up, (b) spin down

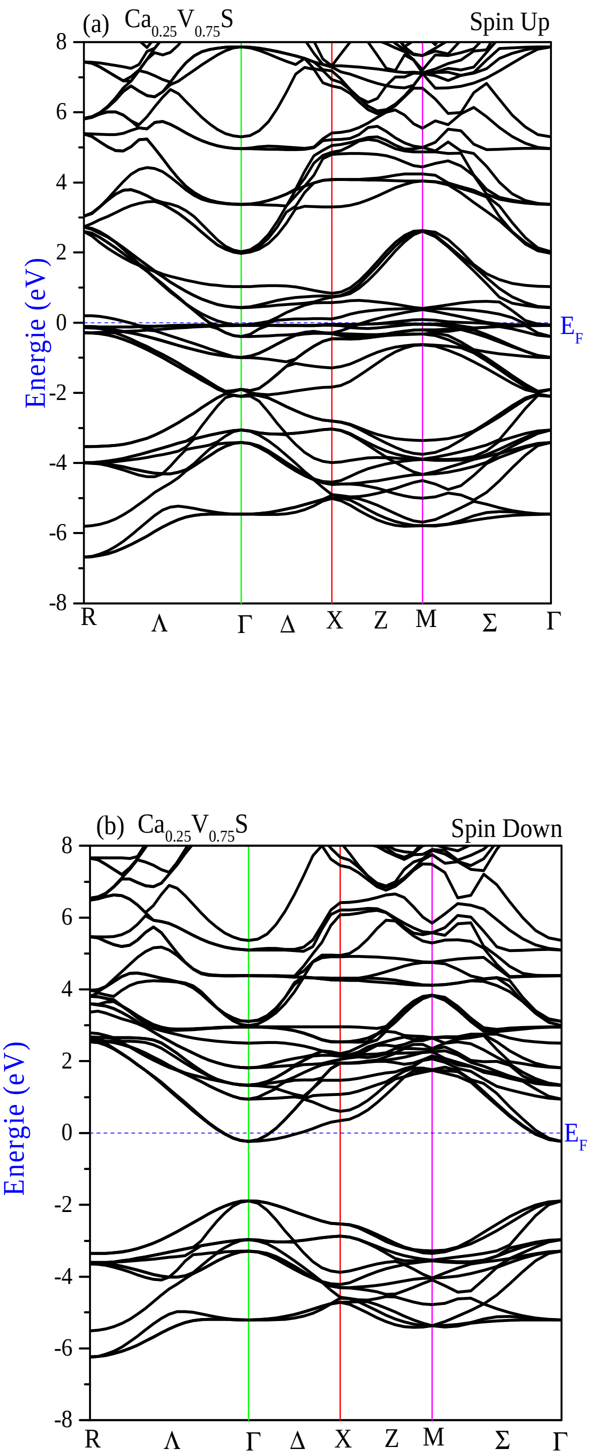


Figure IV.7 : Structures de bandes polarisées en spin du composé $Ca_{0,25}V_{0.75}S$, calculées avec l'approximation GGA-PBE : (a) spin up, (b) spin down

Nous avons aussi calculé le gap énergétique (Eg) dans la direction spin down ainsi que le gap demi-métallique (G_{HM}) des composés $Ca_{1-x}V_xS$ (x= 0.25, 0.50 ,0.75) en utilisant l'approximation PBE-GGA. Le gap demi métallique et défini comme étant la valeur la plus petite choisie entre les deux valeurs suivantes :

a) La différence entre le niveau de Fermi et le minimum de la bande de conduction.
b) La différence entre le niveau de Fermi et le maximum de la bande de valence [6].

Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau IV.2, et montrent que les valeurs calculées des gaps (Eg) et (G_{HM}) des composés $Ca_{1-x}V_xS$ diminuent avec l'augmentation de la teneur du dopant jusqu'à x = 0.50 et disparait pour x = 0.75 on a un comportement métallique, observé à travers la présence d'états au niveau de Fermi (deux bandes ont occupé le niveau de Fermi). Rappelons que, les valeurs de (Eg) relativement élevées des composés, indiquent la possibilité d'atteindre des températures de Curie élevées [7].

Tableau IV.2 : Valeurs calculées par l'approximation GGA-PBE, du gap G_{HM} (eV) semi-métallique et des bandes interdites pour les spins minoritaires E_g (eV) dans les composés $Ca_{1-x}V_xS$.

Composé	Comportement	$E_g^{(\Gamma-\Gamma)}$ (eV)	E_{HM} (eV)
CaS [Γ–X]	SC	2.4	_
Valeur Expérimentale CaS		3.5 [11]	_
$Ca_{0.75}V_{0.25}S$ [Γ–Γ]	HMF	2.035	0.916
$Ca_{0.50}V_{0.50}S$ [Γ–Γ]	HMF	1.852	0.315
$Ca_{0.25}V_{0.75}S$ [Γ–Γ]	Nearly HMF	_	_

IV.4.2 Densité d'états électronique (DOS)

Afin de mieux comprendre l'origine du ferromagnétisme dans les composés $Ca_{1-x}V_xS$ dans la phase (B1) (NaCl), nous avons calculé les densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles

(PDOS) pour les deux directions du spin (up et down) en employant l'approximation (PBE-GGA). Les résultats sont présentés sur les Figures IV.8, IV.9, IV.10, IV.11, IV.12 et IV.13.

Les courbes TDOS et PDOS confirment le caractère ferromagnétique semi-métallique des composés $Ca_{1-x}V_xS$ à faible concentration (x = 0.25, x = 0.50), comme indiqué sur les Figures IV.8. a et IV.10.a, où la partie supérieure de la bande de valence pour les spins majoritaires est principalement dominée par les états occupés 3p (S) et 3d (V) franchissant légèrement le niveau de Fermi tandis que pour les spins minoritaires, il n'y a pas d'états occupés au niveau de Fermi si on se réfère aux Figures IV.8.b et IV.10.b. Pour la forte concentration (x=0.75), les structures de bandes d'énergie montrent un comportement métallique pour les spins up et un comportement très proche d'un semi-conducteur avec un gap direct dans la direction Γ de la zone de Brillouin pour les spins down (Figures IV.12.a et IV.12. b). Au vu de ces résultats, on peut dire que le composé $Ca_{0.25}V_{0.75}S$ a donc un comportement proche d'un demi-métal (near half metallic behavior).

Les parties supérieures (spin up) et inférieures (spin down) de la bande de valence et de la bande de conduction calculées sur l'intervalle [-8 eV à 8 eV] sont peuplées par les états V (3d), si on se réfère aux courbes PDOS des Figures IV.8 .c et IV.9.c et IV.10.c. Les états 3d (V) sont éclatés en deux niveaux : t2g triplement dégénérés (dxy, dxz, dyz) et eg doublement dégénéré (dz^2 et dx^2-dy^2). Cette dégénérescence est provoquée par l'environnement octaédrique du vanadium.

L'analyse des états 3d (V), pour les spins majoritaires, au voisinage du niveau de Fermi des composés $Ca_{0.75}V_{0.25}S$ et $Ca_{0.50}V_{0.50}S$ (Figures IV.8.c et IV.9.c et IV.10. c), montre une contribution importante des états V (3d)-t2g et une très faible contribution des états V (3d)-eg. La contribution de (eg (3d) et t2g (3d)) est dépendante de la concentration du dopant dans les composés. Inversement, pour spins minoritaires, c'est les états V (3d)-eg ; qui sont dominants sauf que leur apparition débute pour une énergie située entre 1eV et 1.5 eV dans les composés.

Les courbes PDOS des Figures : IV.8.d et IV.9.d et IV.10.d pour les spins majoritaires et pour les spins minoritaires, des composés $Ca_{1-x}V_xS$, montrent que la partie inférieure de la bande de valence est principalement dominée par les états 3p (S) ainsi que par les états 4s-Ca ; par contre, les états 3s-S restent au bas de la bande de conduction avec de faibles contributions.

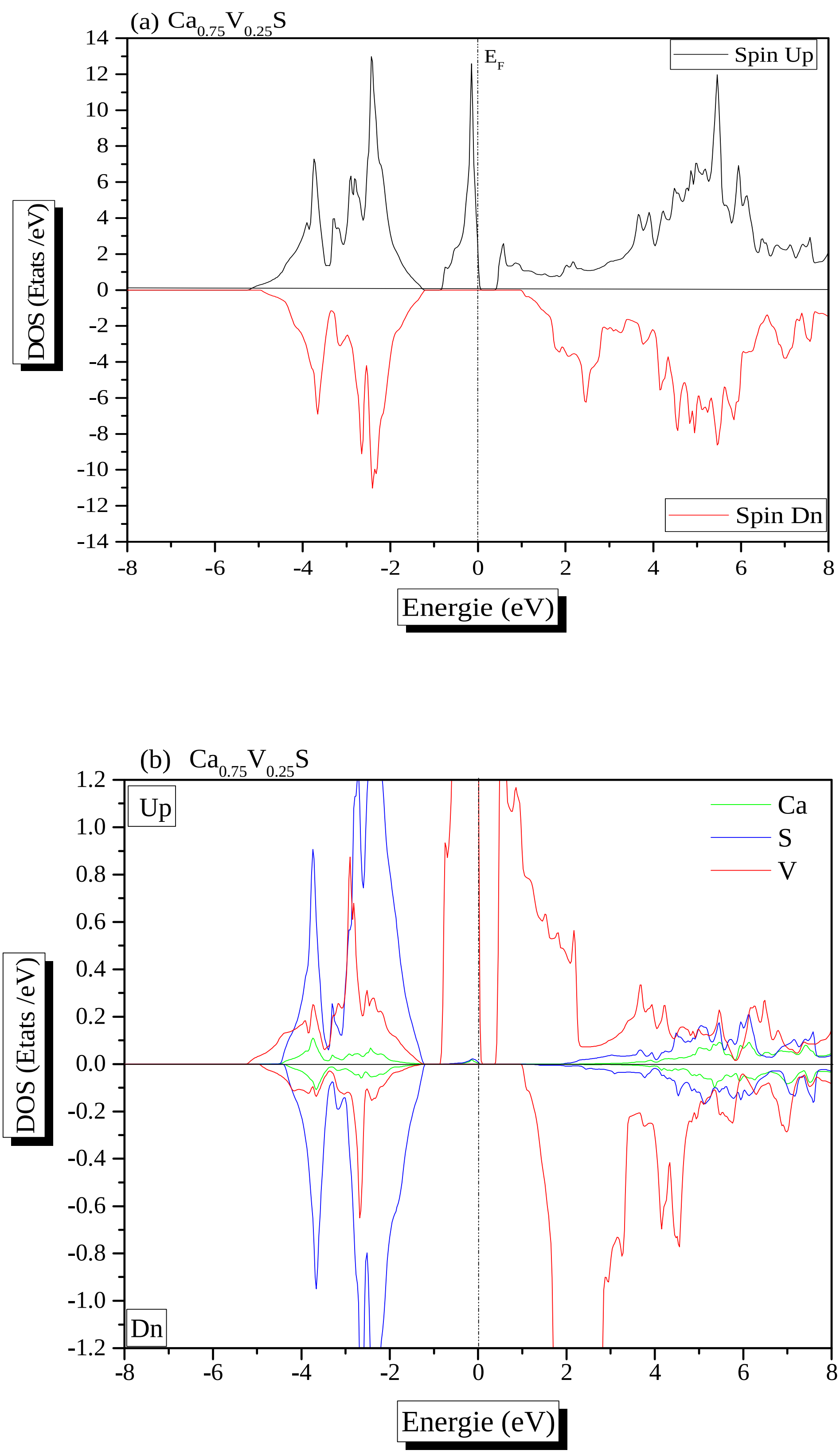
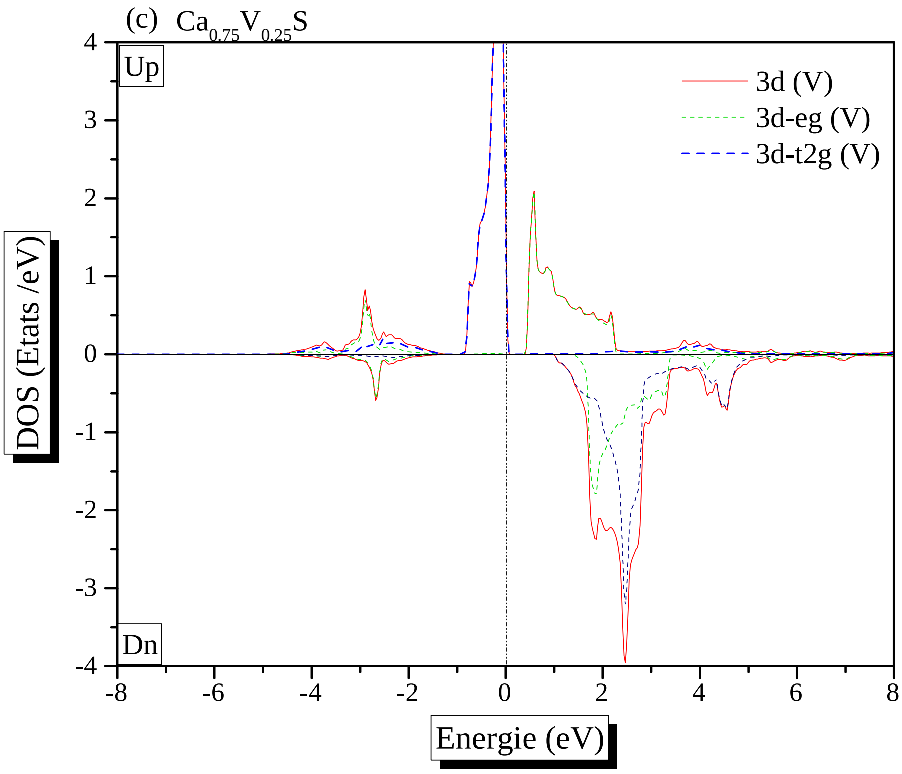


Figure IV-8 : Courbes de densités d'états électroniques totales du composé $Ca_{0.75}V_{0.25}S$ et des éléments Ca, V, S.



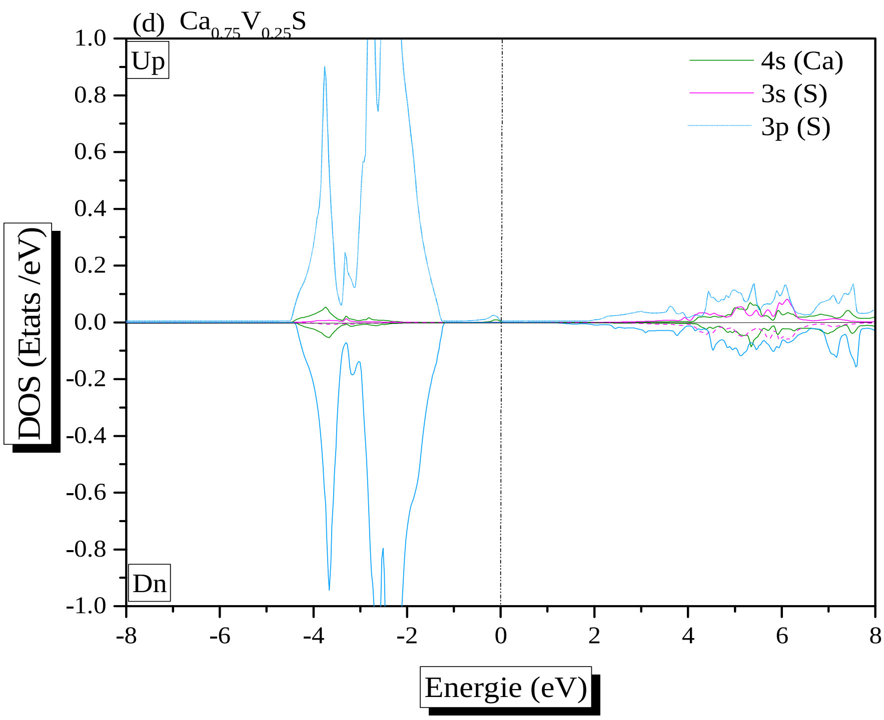
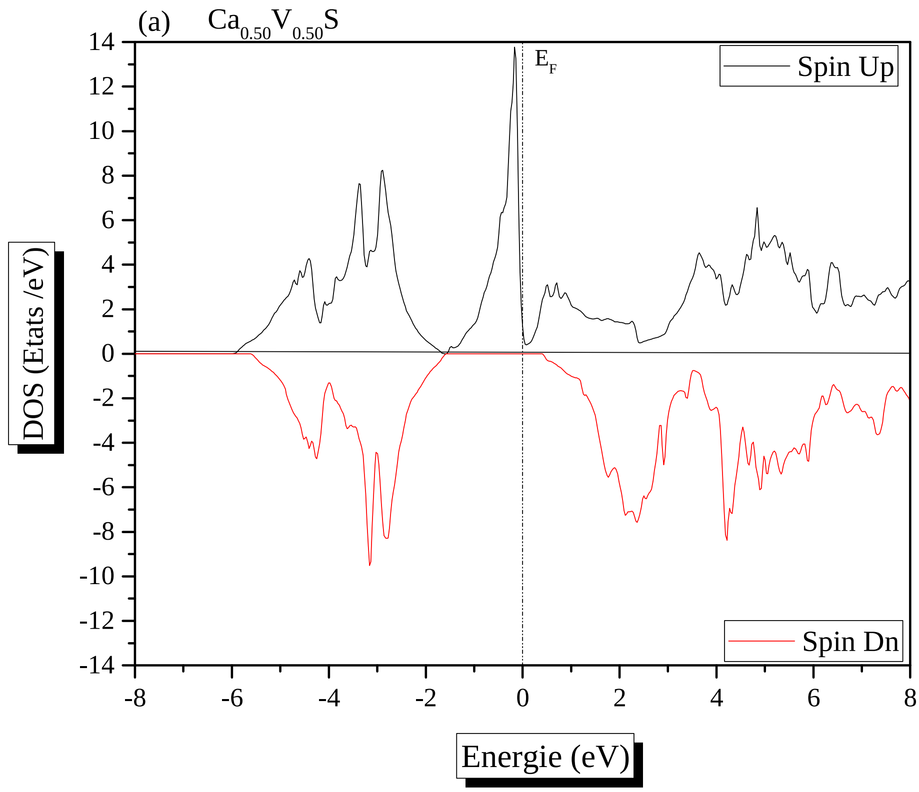


Figure IV.9 : Courbes de densités d'états électroniques partielles du composé $Ca_{0.75}V_{0.25}S$.



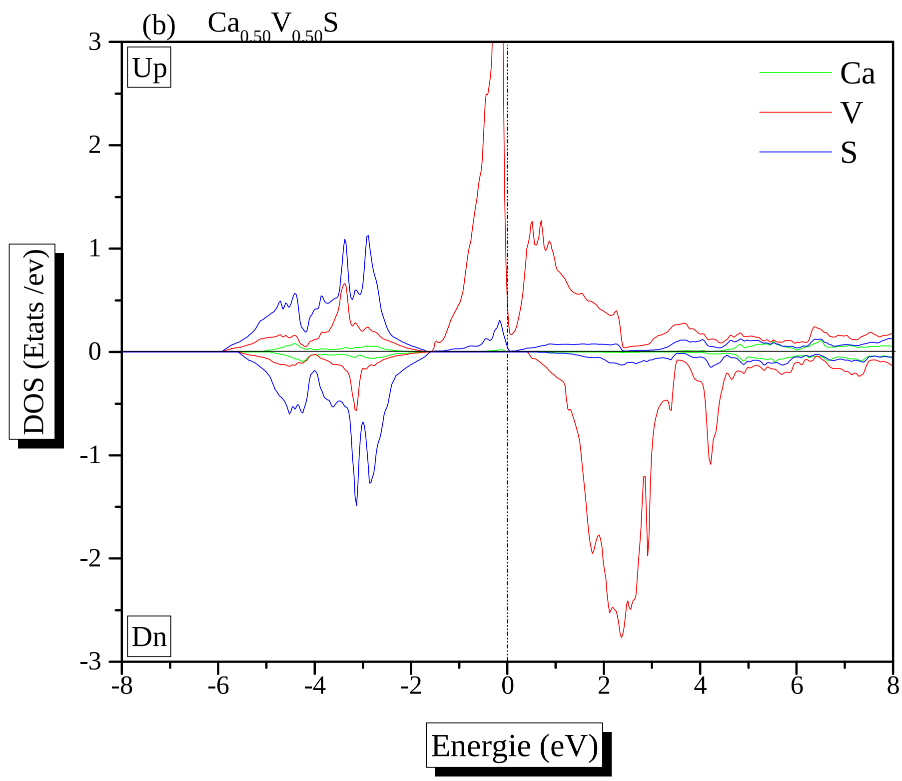
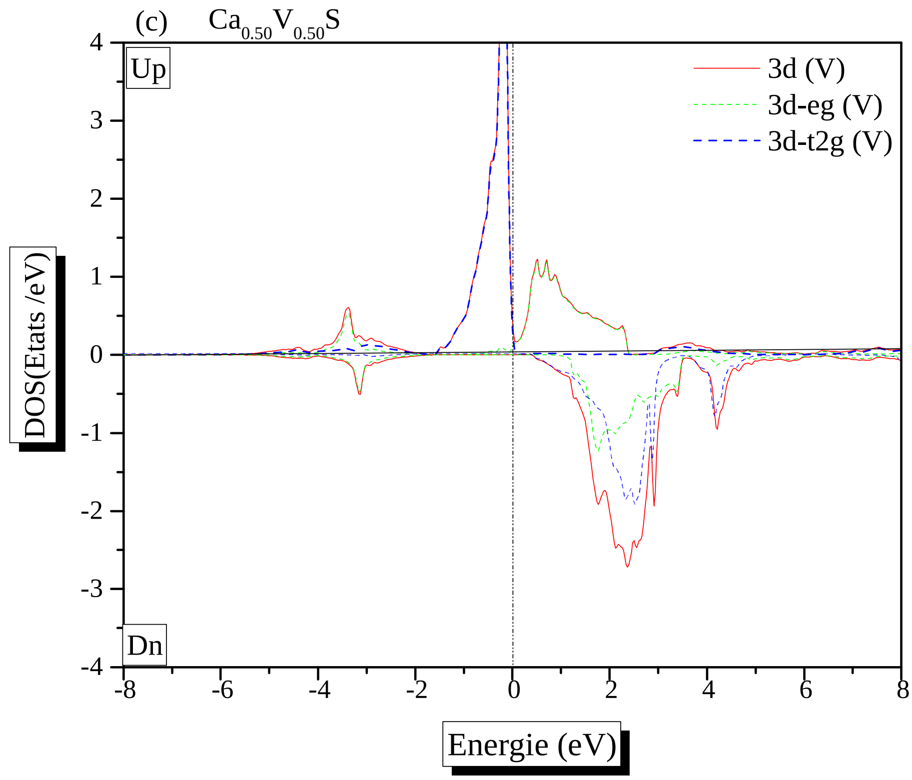


Figure IV.10 : Courbes de densités d'états électroniques totales du composé $Ca_{0.50}V_{0.50}S$ et des éléments Ca, V, S



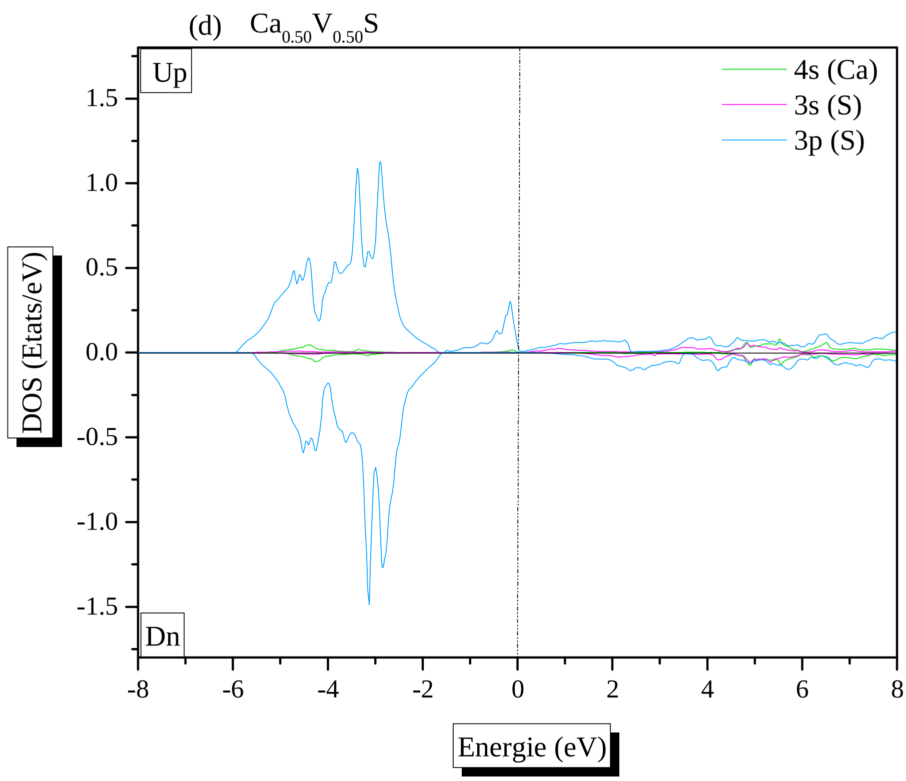


Figure IV.11 : Courbes de densités d'états électroniques partielles du composé $Ca_{0.50}V_{0.50}S$.

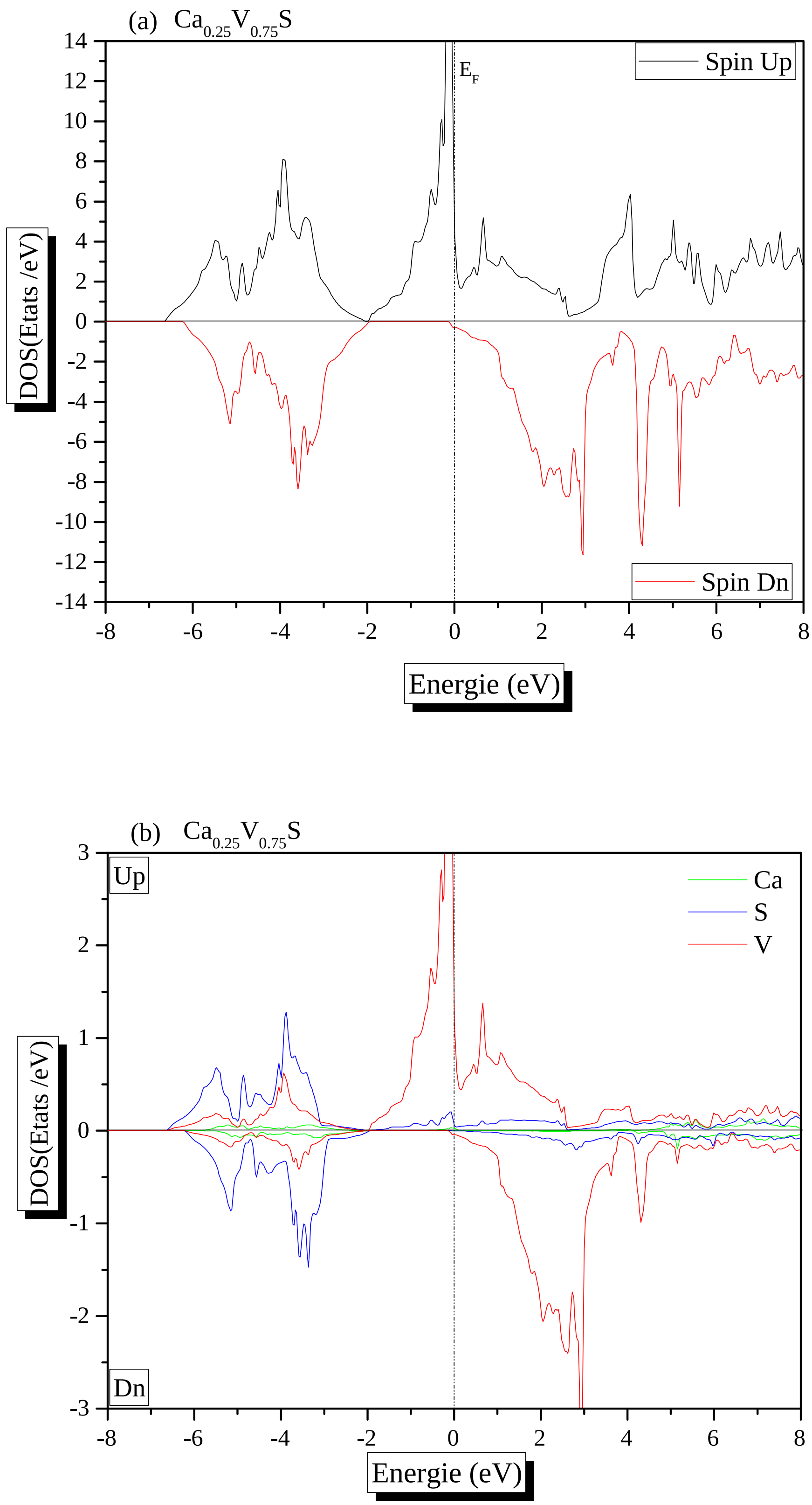
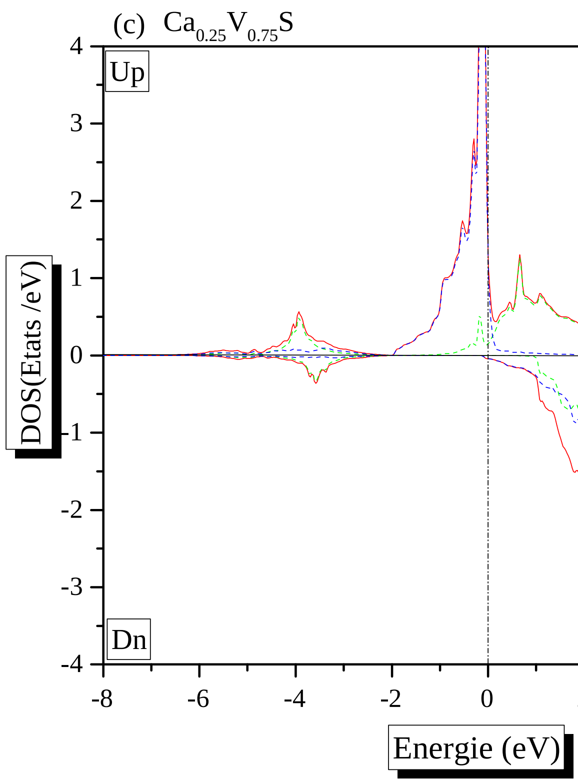


Figure IV.12 : Courbes de densités d'état électroniques totales du composé $Ca_{0.25}V_{0.75}S$ et des éléments Ca, V, S.



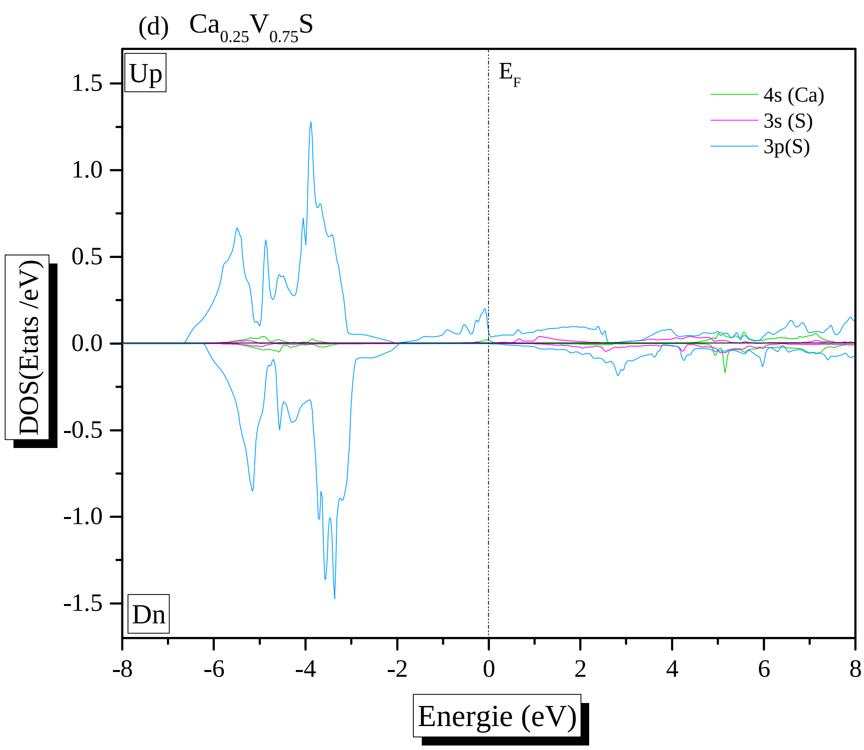


Figure IV.13 : Courbes de densités d'états électroniques partielles du composé $Ca_{0.25}V_{0.75}S$

IV.5. Propriétés magnétiques

Dans cette section, nous étudions les propriétés magnétiques des composés $Ca_{1-x}V_xS$, calculées à l'aide de l'approximation (PBE-GGA).

IV.5.1 Moments magnétiques totaux et locaux

Les valeurs totales du moment magnétique des composés de $Ca_{1-x}V_xS$ (x=0.25, 0.50, 0.75) ainsi que celles des moments magnétiques, calculées sur les sites atomiques de Ca, V, S sont rapportées dans le Tableau IV.3.

Tableau IV.3 : Valeurs calculées du moment magnétique total (M_{Tot} en µB) des composés $Ca_{1-x}V_xS$ et du moment magnétique local sur les différents sites atomiques en utilisant l'approximation GGA-PBE.

Composé	M_{tot}	M_V	M_{Ca}	M_S
$Ca_{0.75}V_{0.25}S$	3	2.630	0.006	- 0.005
$Ca_{0.50}V_{0.50}S$	3	2.633	0.016	- 0.010
$Ca_{0.25}V_{0.75}S$	2.97	2.634	0.030	-0.017

Les composés sont obtenus en substituant un cation (S) par un atome de vanadium (V) ($4S^2$ $3d^3$-$t2g^3$ eg^0), où chaque atome V contribue avec deux électrons aux états de liaison des bandes de valence du semi-conducteur hôte. Par conséquent, la configuration de valence électronique de la bande de valence d'un atome de vanadium dans le semi-conducteur hôte devient V^{+2} ($4S^0$ $3d^3$-$t2g^3$ eg^0).

Comme indiqué sur les Figures IV.9.b et IV.11.b et IV.13.b et suivant la règle de Hund, les états de spin minoritaires 3d(V) sont vides, tandis que les états de spin majoritaires 3d(V) sont remplis.

Les états 3d (V) se divisent en deux états : t2g de plus basse énergie et eg de plus haute énergie, (Figure III.18). Cette dégénérescence est imposée par l'environnement octaédrique du vanadium.

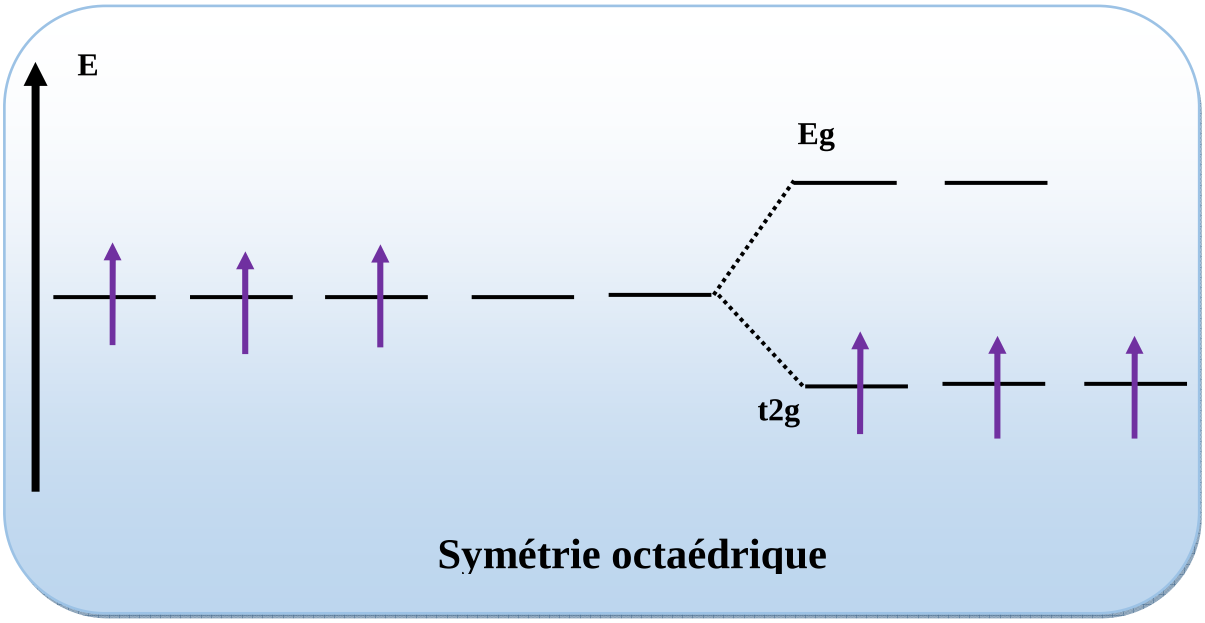


Figure III.14 : Ion (V^{2+}) libre et dans une symétrie octaédrique

Les trois électrons des états $t2g^3$(V) créent un moment magnétique total entier de valeur égale à 3μβ par atome de V indépendamment de la teneur du dopant V dans le composé.

Nous avons relevé les valeurs du moment magnétique local de l'impureté (V) dans les composés $Ca_{0.75}V_{0.25}S$, $Ca_{0.50}V_{0.50}S$ et $Ca_{0.25}V_{0.75}S$ et qui sont respectivement 2.630, 2.633 et 2.634 μβ; elles sont inférieures aux valeurs fournies par la règle de Hund qui est de (3 μβ) en raison de l'interaction d'échange (p-d).

IV.5.2 Constantes d'échange

Pour mieux illustrer le rôle important des bandes de conduction et de valence dans le couplage d'échange observé dans les structures de bandes électroniques des composés, on a calculé les valeurs des constantes d'échange (s-d) N0α et (p-d) N0β à partir des relations IV-1 et I-V-2 ci-dessous [8][9]:

$$N_0\alpha = \frac{\Delta E_c}{x\langle S\rangle} \quad \textbf{(IV-1)}$$

$$N_0\beta = \frac{\Delta E_v}{x\langle S\rangle} \quad \textbf{(IV-2)}$$

$\Delta E_c = E_c^{\downarrow} - E_c^{\uparrow}$ et $\Delta E_v = E_v^{\downarrow} - E_v^{\uparrow}$ sont respectivement les splittings des bandes de valence et de conduction au bord de la zone de Brillouin, x est la concentration du dopant (x = 0.25, 0.50, 0.75) et S est la moitié de la valeur du moment magnétique calculé de V.

Les valeurs de $\Delta_x^c(pd), \Delta_x^v(pd)$, N0α et N0β , calculées dans la phase ferromagnétique des composées sont présentées dans le Tableau IV.4.

Il est aisé de voir que les constantes d'échange ont des signes opposés ; en effet, la valeur de N0α est positive et celle de N0β est négative.

On peut donc dire qu'entre la bande de conduction de CaS et les états 3d de V, le couplage d'échange est ferromagnétique, et qu'entre la bande de valence de CaS et les états 3d de V, le couplage d'échange est antiferromagnétique, à l'exception du cas correspondant à x = 0.75 les signes négatifs de N0α et de N0β indiquent que l'interaction des états Ca(4s)-V(3d) et S(p)-V(3d) est de même nature.

Tableau IV.4 : Valeurs du splitting de spin des bords de bande de valence $\Delta_x^c(pd)$ et de conduction $\Delta_x^c(pd)$ et des constantes d'échanges $N_{0\beta}$ et $N_{0\alpha}$ des composés $Ca_{1-x}V_xS$ (x=0.25, 0.50, 0.75), calculées par la méthode (PBE-GGA).

Composé	x	$\Delta_x^c(pd)$	$\Delta_x^v(pd)$	N0α	N0β
	0.25	2.035	-0.243	2.395	-0.649
$Ca_{1-x}V_xS$	0.50	1.852	-0.811	0.375	-1.082
	0.75	-0.278	-1.806	-0.247	-1.605

Références de Chapitre IV

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K.An Augmented Plane Wave plus Local Orbitals Pragram for Calculating Crystal Properties, Vienna Universitat Austria (2014).
- [2] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 3865 (1996).
- [3] F. D. Muranghan, Proc. Natl.Acad. Sci. U.S.A. 30, 244 (1944).
- [4] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Phys. Rev. B. 13 5188 (1976).
- [5] J. D. Pack, H. J. Monkhorst, Phys. Rev. B. 16 1748 (1977).
- [6] G. Y. Gao, K. L. Yao, E. *Şaşıoğlu* , L. M. Sandratskii, Z. L. Liu, J. L. Jiang, Phys. Rev. B. 75 174442 (2007)
- [7] J. Kubler, Phys. Rev. B. 67 220403 (2003).
- [8] S. Sanvito, P. Oredjon, N. A. Hill, Phys. Rev. B. 63 165206 (2001).
- [9] H. Raebiger, A. Ayuela, R. M. Nieminen, J. Phys. Condens. Matter. 16 L457 (2004).

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de notre recherche consistait à explorer de nouveaux matériaux pour des applications en spintronique, appelés semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS). Pour cela, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composées $Ca_{1-x}Cr_xS$ et $Ca_{1-x}V_xS$, obtenus à partir du dopage du semi-conducteur binaire CaS par les deux métaux de transition : le vanadium (V) et le chrome (Cr).

L'investigation des propriétés susmentionnées de ces matériaux a été effectuée en utilisant la méthode de simulation numérique ab-initio dite FP-LAPW+lo (The Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave Method With Local Orbitals :FP-LAPW+lo), implémentée dans le code Wien2k, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et en utilisant les approximations GGA et mBJ.

Dans la première partie, nous avons étudié l'influence du chrome (Cr) sur l'évolution des propriétés du semi-conducteur binaire CaS. Nous avons donc choisi les trois composés $Ca_{1-x}Cr_xS$ (x= 0.25, 0.50, 0.75) cristallisant dans la structure du type B1. L'étude de leurs propriétés structurales a montré qu'ils étaient plus stables dans la phase ferromagnétique (FM) que dans la phase antiferromagnétique (AFM) ou paramagnétique (PM). D'autre part, nous avons relevé une tendance décroissante de la constante de réseau avec l'augmentation du taux de (Cr), expliquée par la réduction de rayon ionique de Cr^{2+} par rapport à celui du cation Ca^{2+}. Cette diminution du paramètre du réseau entraine systémiquement une diminution du volume de la cellule unitaire et par conséquent une élévation de la valeur du module de compressibilité.

Les bandes d'énergie électroniques et les densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS), en spin polarisé, des composés ternaires ferromagnétiques $Ca_{1-x}Cr_xS$ (x=0.25, 0.50, et 0.75) ont été calculées en utilisant l'approximation mBJLDA en prenant en compte les constantes de réseau optimisées. L'aspect général des courbes (DOS) est pratiquement le même pour les différents composés étudiés ; elles montrent le caractère ferromagnétique semi-métallique avec une polarisation en spin égale 100% au niveau de Fermi, avec un comportement semi-conducteur pour les spins minoritaires et un comportement métallique pour les spins majoritaires. Une forte hybridation de type p-d entre les états d de Cr et p de S est observée expliquant l'origine du ferromagnétisme dans les composés.

Les valeurs du moment magnétique total, en magnéton de Bohr (μβ), par atome de métal de transition de Cr sont entières égales à 4 μβ. Cette valeur est indépendante du taux d'impureté dans les composés $Ca_{0.75}Cr_{0.25}S$, $Ca_{0.50}Cr_{0.50}S$ et $Ca_{0.25}Cr_{0.75}S$ indiquant le caractère ferromagnétique semi-métallique. La valeur du moment magnétique est répartie dans les composés sur les différents sites atomiques Cr, Ca et S, elle est importante sur le site de l'élément magnétique et relativement faible sur les sites des autres atomes constituant les composés. Ce phénomène de magnétisation de l'espace propre aux espèces atomiques non magnétiques est expliqué par l'hybridation p-d entre les états d de Cr et p de S qui réduit le moment magnétique de Cr au profit des autres atomes Ca et S.

Par ailleurs, les valeurs positive et négative des constantes d'échange N0α et N0β respectivement indiquent qu'entre la bande de conduction de CaS et les états 3d de Cr, le couplage d'échange est ferromagnétique ; par contre, entre la bande de valence de CaS et les états 3d de Cr le couplage d'échange est antiferromagnétique.

Dans la deuxième partie de notre travail, nous avons étudié les composés $Ca_{1-x}V_xS$ dans la phase rock-salt, en utilisant une supercellule 1x1x1 à symétrie cubique contenant huit atomes parmi lesquels un, deux ou trois atomes de Ca sont substitués par des atomes Cr afin d'obtenir les concentrations x=0.25, 0.50 et 0.75 ; l'étude est faite en utilisant l'approximation GGA.

Nous avons calculé la constante de réseau (A), le module de compressibilité (B) et sa dérivé (B') des composés à l'équilibre en optimisant leur énergie totale. Les résultats obtenus sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales et théoriques de la littérature, avec une faible surestimation du paramètre de réseau liée à l'approximation GGA ; ils ont montré que l'augmentation de la concentration du Vanadium (V) diminue la valeur du paramètre de réseau et augmente la valeur du module de compressibilité.

Nous avons également étudié la stabilité magnétique des composés à travers le calcul de leurs courbes d'énergie totale. Les calculs ont concerné les deux phases Ferromagnétique et paramagnétique. Les résultats de cette étude ont montré que tous les composés sont stables dans la phase ferromagnétique.

Nous sommes passés ensuite à l'étude des propriétés électroniques des composés. L'analyse des bandes d'énergie et des densités d'états en mode polarisé en spins montre que les deux composés $Ca_{1-x}V_xS$ (x=0.25, 0.50) sont ferromagnétiques semi-métalliques (Half- metal) présentant un gap direct Eg_{Γ}^{Γ} dans la direction Γ de haute symétrie de la zone de Brillouin ; cependant, le composé de concentration x=0.75 est presque semi-métallique. Les bandes d'énergie et les courbes de densité d'états montrent un caractère métallique pour les spins majoritaires et un caractère semi-conducteur pour les spins minoritaires.

Les courbes de densité d'états montrent une forte hybridation de type p-d entre les états d de V et p de S expliquant l'origine du ferromagnétisme des composés ; quant au moment magnétique dans les composés, sa valeur est entière égale à 3 μβ.

Dans les composés, cette valeur de 3 μβ provient en grade majorité de l'élément magnétique V, avec une faible contribution des atomes non magnétiques Ca et S dont l'acquisition du moment magnétique est expliquée par l'hybridation p-d entre les états d de V et p de S.

Les valeurs des constantes d'échange N0α et N0β ont été calculées pour comprendre quels types d'interactions existent dans nos composés. Les valeurs positives de N0α et négatives de N0β indiquent qu'entre la bande de conduction de CaS et les états 3d de V, le couplage d'échange est ferromagnétique, et qu'entre la bande de valence de CaS et les états 3d de V, le couplage d'échange est antiferromagnétique, sauf pour la forte concentration x = 0.75, les valeurs négatives des constantes d'échange (N0α et N0β) indiquent que l'interaction entre les états Ca(4s)-V(3d) et S(p)-V(3d) est très forte.

Perspectives

En perspectives, on compte calculer la température de curie de nos semiconducteurs magnétiques dilués, comme on compte rependre les calculs, sur ces matériaux forme de couches mince pour voir si la demi-métallicité reste préservée ainsi que les propriétés.